

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»  
Науки о Земле  
Кафедра геоэкологии и природопользования

Завсегалова Алена Владимировна

**ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В  
РЕКАХ И КАНАЛАХ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА**

Магистерская диссертация

«К ЗАЩИТЕ»  
Научный руководитель:  
д.г.-м. н., проф. А.Ю. Опекунов

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017

Заведующий кафедрой:  
д.б.н., проф. В.Н. Мовчан

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017

Санкт-Петербург  
2017

#### Аннотация

Магистерская диссертация посвящена определению особенностей распределения полициклических ароматических углеводородов в водах рек и каналов Санкт-Петербурга. Объектом изучения являются водотоки центральной части Санкт-Петербурга: рукава и притоки реки Невы в пределах центральных районов города. Основной задачей исследования является выявление состава полициклических ароматических углеводородов в воде водотоков Санкт-Петербурга.

В магистерской диссертации даны сведения о 12 полиаренах, приведен физико-географический очерк Санкт-Петербурга, приведены сведения об организации осуществляющий мониторинг загрязнения водотоков Санкт-Петербурга и сведения о состоянии водотоков города, представлены результаты исследований и сделаны выводы об уровне загрязнения рек и каналов ПАУ.

Страниц - 59, таблиц - 18, рисунков – 31.

#### Abstract

Master's thesis is devoted to the determination of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the waters of the rivers and canals of St. Petersburg. The targets of research are the watercourses of the central part of St. Petersburg: the branches and tributaries of the Neva River within the central districts of the city. The primal problem of a research is to identify the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water of the St. Petersburg watercourses.

In the master thesis the information on 12 PAH is supplied, the physiographic description of St. Petersburg is given, data on the organization that carrying-out monitoring of pollution of water currents of St. Petersburg and data on a condition of water currents of the city are provided, results of researches are presented and conclusions are drawn on the level of pollution of the rivers and channels by the PAH.

Pages - 59, tables - 18, figures – 31.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

БПК – биологическое потребление кислорода

ИЗВ – индекс загрязненности воды

КИЗВ – комбинаторный индекс загрязненности воды

КИЗВ – комбинаторный индекс загрязненности воды

ПАУ – полициклический ароматический углеводород

ПДК – предельно допустимая концентрация

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль

УКИЗВ - удельный комбинаторный индекс загрязненности воды

ХПК – химическое потребление кислорода

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.....	7
1.1 Основные свойства и характеристика полициклических ароматических углеводородов .....	10
1.2 Образование и поступление ПАУ в окружающую среду .....	11
2 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК САНКТ-ПЕТЕРБУРГА .....	13
2.1 Климат Санкт-Петербурга .....	14
2.2 Гидрография Санкт-Петербурга .....	16
3 МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОТОКОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА.....	19
4 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ .....	34
4.1 Отбор проб .....	34
4.2 Лабораторный анализ проб.....	38
5 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	41
5.1 Закономерности распределения и основные источники ПАУ в воде .....	46
ВЫВОДЫ .....	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	57

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) существуют повсеместно: в атмосфере, почве, воде, растениях, образуясь природным и антропогенным путем. Из природных источников, таких как лесные пожары и вулканы, образуется незначительное количество ПАУ по сравнению с эмиссиями, связанными с деятельностью человека. Основным источником образования ПАУ это сжигание топлива: ТЭЦ, котельные, автотранспорт и водный транспорт. Также важными источниками ПАУ являются предприятия нефтяной и химической промышленности, заводы по производству алюминия, металлургические предприятия. ПАУ это токсичные органические вещества, а некоторые из них обладают канцерогенными свойствами.

Представителей ПАУ насчитывается несколько сотен. К наиболее распространенным, чаще всего, относят: нафталин, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(а)пирен, аценафтилен, бенз(а)антрацен. Но в экологических исследованиях изучение загрязнения ароматическими углеводородами часто проводится по 3,4-бенз(а)пирену, так как он является наиболее устойчивым и опасным.

Рост урбанизации, развитие промышленности и транспорта способствует увеличению концентраций ПАУ в городской среде. Чаще всего конечными резервуарами для загрязняющих веществ в городах становятся водотоки, в которые поступают ливневые воды и воды с промышленных предприятий. Ароматические углеводороды довольно быстро выпадают из воздуха вследствие седиментации, а также с атмосферными осадками и переходят в растения, почву и водоемы [1, 16, 25].

Санкт-Петербург - это важнейший экономический, научный и культурный центр России, крупный транспортный узел. Город имеет развитую речную сеть, относящуюся к бассейну Финского залива. Исторический центр Санкт-Петербурга и связанные с ним комплексы памятников входят в список объектов всемирного наследия ЮНЕСКО; это один из самых важных в стране центров туризма. В связи с этим, возрастает количество наземного и водного транспорта.

Реки и каналы Санкт-Петербурга это пример техногенного режима функционирования, проявляющегося в крайне низком качестве воды, развитии процессов техногенного осадконакопления (техноседиментогенеза), деградации водных биоценозов и утрате самоочищающей способности [1, 16, 25]. Несмотря на длительный период мониторинга рек и каналов города, достоверных данных о содержании в воде

полиаренов нет, за исключением 3,4-бенз(а)пирена. Это предопределяет актуальность исследования.

**Целью** данного исследования является определение особенностей распределения ПАУ в водах рек и каналов Санкт-Петербурга.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- отбор проб воды;
- лабораторный анализ отобранных проб;
- выявление распределения ПАУ в водотоках Санкт-Петербурга;
- определение возможных источников поступления ПАУ в водотоки.

**Объектами исследования** являются водотоки центральной части Санкт-Петербурга: рукава и притоки реки Невы в пределах центральных районов города.

**Предметом исследования** являются особенности распределения ПАУ в водотоках центральной части Санкт-Петербурга

**Материалом исследования** послужили пробы поверхностных вод, полученные в мае 2016 года. Общий объем проб составил - 40 образцов.

## 1 ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды это органические соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и водорода. Углеводороды считаются базовыми соединениями органической химии, все остальные органические соединения рассматривают как их производные.

Соединения углерода с другими элементами составляют особый класс органических соединений – элементоорганические соединения. металлоорганические соединения содержат связь металл-углерод и составляют обширный подкласс элементоорганических соединений. Количество известных органических соединений более 10 млн. Таким образом, органические соединения это самый обширный класс химических соединений. Многообразие органических соединений связано с уникальным свойством углерода образовывать цепочки из атомов углерода, что в свою очередь обусловлено высокой стабильностью (то есть энергией) углерод-углеродной связи [25].

В зависимости от природы углеродного скелета органические соединения можно разделить на углеводороды, кислород-, азот-, серо- и фос- фоссодержащие вещества, элементоорганические соединения и другие важные классы. Классы органических соединений представлены в таб. 1.

Таблица 1. Классы органических соединений

Углеводороды	Алканы, алкены, алкины, диены, циклоалканы, арены
Кислородсодержащие	Спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры, углеводы
Азотсодержащие	Амины, амиды, нитросоединения, нитрозосоединения, оксимы, нитрилы
Серосодержащие	Меркаптаны, тиоэфиры, сульфокислоты, тиоальдегиды, тиокетоны, тиокарбоновые кислоты
Фосфорсодержащие	Фосфины, фосфонистые кислоты, фосфиновые кислоты, фосфоновые кислоты, эфиры фосфорсодержащих кислот
Элементоорганические соединения	Галогенуглеводороды, металлоорганические соединения, борорганические соединения
Другие важные классы	Гетероциклические соединения, аминокислоты, пептиды, перфторуглеводороды
Углеводороды	
Алканы	Метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, nonan, декан, ундекан, додекан
Алкены	Этилен, пропилен, бутилен, изобутилен
Алкины	Ацетилен, пропин, бутин, диацетилен
Диены	Бутадиен, изопрен
Другие ненасыщенные	Винилацетилен
Циклоалканы	Циклопентан, циклогексан, декалин

Арены Ароматические	Бензол, толуол, ксилол, этилбензол, кумол, стирол, фенилацетилен
Арены Полиароматические	Дифенил, терфенил, дифенилметан, трифенилметан
Арены Конденсированные	Нифталин, антрацен, фенантен, бензпирен, азулен

На рис. 1 приведена классификация углеводородов по строению углеродной цепи.

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- наличие в цепи кратных связей между атомами углерода, двойных  $C=C$  и тройных  $C\equiv C$  (степень насыщенности) [25].



Рис. 1. Классификация углеводородов по строению углеродной цепи

В зависимости от строения углеродной цепи выделяются две группы: ациклические (или алифатические) углеводороды с открытой цепью атомов и циклические углеводороды с замкнутой цепью атомов [25].

Алифатические углеводороды с одинарными связями между атомами углерода называются предельными (алканами или парафинами) и объединяются общей формулой  $C_n H_{2n+2}$ . К ним относятся метан –  $CH_4$  и его гомологи: этан –  $C_2H_6$ , пропан –  $C_3H_8$ , бутан –  $C_4H_{10}$  и т.д. Непредельные алифатические углеводороды характеризуются наличием двойных и тройных связей  $C = C$ ,  $C \equiv C$ . Химические свойства алифатических углеводородов определяются их строением, то есть природой входящих в их состав атомов и характером связей между ними. Так, предельная насыщенность алканов не допускает реакций присоединения, поэтому для них



характерны реакции разложения, изомеризации и замещения. От других видов углеводородов алканы отличаются более высокими значениями отношения водород/углерод, меньшими плотностями. Алкены и алкадиены за счет наличия двойных связей содержат меньше теоретически допустимого числа атомов водорода, поэтому они обладают значительно большей химической активностью и допускают реакции присоединения с образованием насыщенных углеводородов. Свойства углеводородов ацетиленового ряда (алкинов) сходны с алкенами, однако для них характерны наименьшие значения отношения водород/углерод в молекуле среди алифатических углеводородов. Ацетилен (как представитель группы алкинов) является наиболее распространенным и стойким продуктом пиролиза топлива [25].

Среди циклических углеводородов выделяют нафтеновые и ароматические углеводороды. Молекулы нафтенов имеют кольцевую структуру, состоящую из атомов углерода, все свободные валентности которых замещены атомами водорода. Общая структурная формула нафтеных углеводородов, состоящих из одного кольца,  $C_nH_{2n}$ . Атомы углерода в них соединены простыми одинарными связями, как и в молекулах парафинов, что делает нафтенны сходными по свойствам с насыщенными углеводородами. Нафтеновые углеводороды могут состоять из нескольких конденсированных колец или из кольца с присоединенными парафиновыми цепями различного строения, что приводит к большому разнообразию соединений этой группы. В состав молекул ароматических углеводородов входит одно или несколько бензольных колец с шестью атомами углерода и тремя двойными связями. Углеводороды, образованные на основе соединения двух и более бензольных колец в молекуле, объединяются в класс ПАУ. Первым углеводородом ароматического ряда является бензол -  $C_6H_6$ . Двойные связи бензольного кольца не имеют строго фиксированного положения, как у других углеводородов, а непрерывно и самопроизвольно меняются местами с одинарными связями, поэтому структурную формулу бензольного кольца с распределением двойных и одинарных связей рассматривают как условную. Ароматические углеводороды это исходные продукты для получения кетонов, альдегидов и кислот ароматического ряда, а также многих других веществ. С точки зрения воздействия на окружающую среду весь класс углеводородов относится к загрязняющим веществам, но степень неблагоприятного воздействия отдельных групп углеводородов существенно отличается [25].

## 1.1 Основные свойства и характеристика полициклических ароматических углеводородов

Термин «ароматические соединения» появился в первой половине XIX века. Начало развития научных представлений о строении ароматических соединений было положено Кекуле, выдвинувшем в 1865 г. гипотезу о том, что ароматические соединения, простейшее из которых бензол, содержат кольцо из шести атомов углерода. Позднее Кекуле дополнил свою гипотезу, допустив, что каждый атом углерода бензольного кольца, сохраняя по единице «сродства», связан с соседними атомами простой и двойной связями, которые быстро меняются местами – осциллируют, обуславливая равноценность атомов углерода. Формула Кекуле для бензола была первой циклической формулой. Кекуле введены термины «ароматический» и «ароматичность» для характеристики структурного подобия соединений бензолу. Концепция Кекуле о кольце из шести эквивалентных СН-групп в бензоле быстро стала общепризнанной [24, 25].

ПАУ - это кристаллические соединения (за исключением ряда производных нафталина) с высокой температурой плавления и кипения. Растворимость ПАУ в воде невелика и значительно изменяется от одного полиарена к другому. Растворимость их в органических растворителях уменьшается с увеличением молекулярного веса. Оба параметра зависят от взаимного расположения конденсированных бензольных колец в молекуле. Растворимость пирена в воде примерно в тысячу раз выше, чем растворимость 3,4-бенз(а)пирена, которая в ряду изученных ПАУ минимальна и составляет 0,11 мкг/л. Солевой состав не оказывает заметного влияния на растворимость ПАУ. Растворимость ПАУ в воде растет в присутствии бензола, нефти и нефтепродуктов, детергентов и др. Чем больше этих веществ находится в стоках и водоемах, тем больше токсичных и канцерогенных ПАУ может находиться в воде в растворенном состоянии. Практически во всех природных объектах ПАУ могут подвергаться различным химическим превращениям и биологической деградации. Химические превращения включают фотоокисление, взаимодействие с оксидантами, термические реакции и т. д. Химическое разложение, особенно фотоокисление, является основным путем превращения ПАУ в атмосфере; фотоокисление может иметь существенное значение и для разложения ПАУ в водной среде. Биологическая деградация связана с участием ПАУ в метаболизме микроорганизмов, а также растительных и животных организмов. Для микроорганизмов ПАУ являются источником энергии. Для растительных и животных организмов ПАУ, включаясь в обменные процессы, в ряде случаев служат исходными соединениями для синтеза

биополимеров. Биологическая деградация ПАУ является основным механизмом самоочищения почв, водных сред, растительных и животных организмов. Помимо химического и биологического превращения существуют еще и физические процессы, приводящие к удалению ПАУ из одной природной среды и переходу их в другую, например, вымывание, выветривание и т. д. Такие процессы особенно характерны для атмосферных и почвенных условий [24, 25].

Первостепенная роль в процессах биологического самоочищения водоемов принадлежит микробиальному населению. Например, в качестве основного естественного процесса самоочищения Мирового океана от нефтепродуктов обычно рассматривается деградация этих соединений нефтеокисляющими бактериями. Окисление микроорганизмами ароматических углеводов является аэробным процессом, т. е. требует наличия молекулярного кислорода. Высокоциклические ПАУ, как и низкомолекулярные аналоги, являются для микроорганизмов единственным источником углерода. Механизмы метаболизма с их участием пока мало исследованы. Очевидно, они подчиняются закономерностям, характерным для низших ароматических углеводов [24, 25].

## 1.2 Образование и поступление ПАУ в окружающую среду

Возникновение ПАУ в окружающей среде может носить как естественный характер, так и антропогенный. Естественное поступление ПАУ в окружающую среду возникает в результате природных, как правило, катастрофических процессов (например, извержение вулканов, лесные пожары и так далее), то есть без всякого влияния человека на эти процессы. Поступление ПАУ в окружающую среду, возникающее в результате хозяйственной деятельности человека, называется антропогенным загрязнением [24, 25].

Полиарены, поступающие в окружающую среду в результате деятельности человека, образуются преимущественно при работе промышленных предприятий, в двигателях внутреннего сгорания, при работе ТЭЦ и котельных. В выбросах коксохимических, металлургических, нефте- и сланцеперерабатывающих, алюминиевых и других предприятий обнаружен широкий спектр ПАУ, в том числе фенантрен, бенз/а/пирен и др. [2, 3, 12, 25]. Также источниками поступления ПАУ могут быть аварийные разливы нефти и выбросы водного транспорта.

Основным источником поступления ПАУ в окружающую среду в городах служат выбросы в атмосферный воздух от передвижных и стационарных источников. В атмосфере полиарены могут сохраняться в газовой фазе, либо сорбироваться на

твердых частицах. Более легкие ПАУ, содержащие в структуре менее 4 колец, в атмосферном воздухе находятся преимущественно в газовой фазе и разлагаются в течение суток в результате реакций окисления и фотоокисления. Более крупные молекулы полиаренов (4 и более колец) в атмосфере сорбируются частицами пыли и сажи, затем осаждаются на подстилающую поверхность или акваторию и вымываются атмосферными осадками. Промежуточное положение занимает хризен, который в атмосфере распределяется равномерно между твердой и газовой фазами. В холодное время года адсорбции на аэрозолях подвергаются и соединения, содержащие от 2 до 4 колец. Такие соединения в большей степени устойчивы к разложению и могут переноситься на значительные расстояния. В целом период полураспада ПАУ в окружающей среде составляет от 5 до 10 лет [5, 30]. Структурные формулы представителей приоритетных загрязнителей группы ПАУ представлены на рис. 2.

Основными процессами перехода полиаренов из атмосферы на поверхность суши и акваторий являются сухое осаждение, вымывание осадками и осаждение из газовой фазы. Первые два процесса имеют ведущее значение. Время нахождения ПАУ в атмосфере зависит от размера частиц, на которых они сорбированы, и метеорологических условий. Субмикронные частицы могут находиться в атмосфере в течение недель, а при поступлении в водные объекты такие частицы долгое время сохраняются во взвешенном состоянии. При выбросах автотранспорта почти все соединения, поступающие в атмосферу, осаждаются в пределах 50 метров от дороги и смываются с территории в водные объекты, где аккумулируются в донных осадках [26, 29, 31, 32].

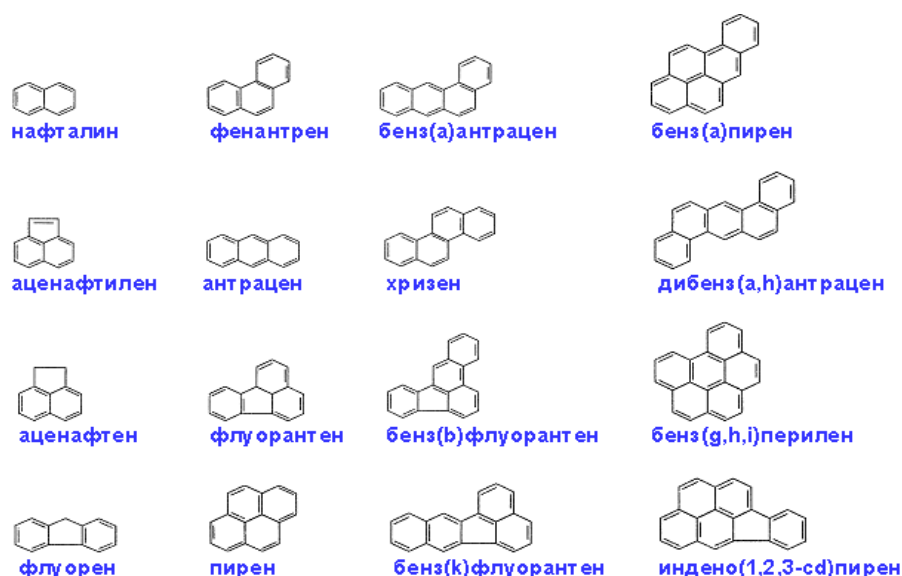


Рис. 2. Структурные формулы представителей приоритетных загрязнителей группы ПАУ

## 2 ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Санкт-Петербург - город федерального значения Российской Федерации, административный центр Северо-Западного федерального округа и Ленинградской области. Основан 16 (27) мая 1703 года Петром I. В 1712-1918 годах – столица Российского государства. С 18 (31) августа 1914 года до 26 января 1924 года г. Санкт-Петербург назывался г. Петроград, а с 26 января 1924 года до 6 сентября 1991 года – Ленинград.

По данным за 2016 год, население города составляет – 5 279 299. Санкт-Петербург - самый северный в мире город с населением более одного миллиона человек. Среди городов, полностью расположенных в Европе, Санкт-Петербург является третьим по населению, а также первым по численности жителей городом, не являющимся столицей. Также это самый большой город в пределах таежной зоны Евразии и Северной Америки. Площадь Санкт-Петербурга в границах субъекта Федерации 1439 км<sup>2</sup>.

Санкт-Петербург - это важнейший экономический, научный и культурный центр России, крупный транспортный узел. Исторический центр Санкт-Петербурга и связанные с ним комплексы памятников входят в список объектов всемирного наследия ЮНЕСКО; это один из самых важных в стране центров туризма [1, 14, 15].

Административно город разделен на 18 районов: Адмиралтейский, Василеостровский, Выборгский, Калининский, Кировский, Колпинский, Красногвардейский, Красносельский, Кронштадский, Курортный, Московский, Невский, Петроградский, Петродворцовый, Приморский, Пушкинский, Фрунзенский и Центральный.

Санкт-Петербург расположен на северо-западе Российской Федерации, в пределах Приневской низменности. Координаты центра: 59°57' с. ш. 30°19' в. д. Занимая прилегающее к устью реки Невы побережье Невской губы Финского залива и многочисленные острова Невской дельты, город протянулся с северо-запада на юго-восток на 90 км. Высота города над уровнем моря по районам: центр – 1-5 м, север – 5-30 м, юг и юго-запад – 5-22 м. Самое высокое место в черте города - Дудергофские высоты в районе Красного Села с максимальной высотой 176 м. На территории города находится нулевая отметка системы отсчёта высот и глубин, служащая исходным пунктом для нивелирных сетей нескольких государств.

Современный рельеф территории города сформировался под влиянием последнего (осташковского или валдайского) оледенения и эрозионно-аккумулятивной

деятельности водных потоков и водоемов, а его развитие тесно связано с эволюцией существовавших здесь морских и озерных позднее и послеледниковых бассейнов [1, 14, 15].

## 2.1 Климат Санкт-Петербурга

Климат Санкт-Петербурга является переходным от морского к континентальному. Черты морского климата проявляются в большой относительной влажности воздуха в течение всего года, умеренно теплом и влажном лете (средняя температура июля 17.8 °С), умеренно холодной зиме (средняя температура в январе и феврале –7.8 °С) с хорошо выраженной циклонической деятельностью и частыми вторжениями теплых воздушных масс, вызывающих оттепели. Континентальность климата проявляется в значительной амплитуде средних температур самого теплого и самого холодного месяцев (около 25 °С), большой продолжительности зимы (более 3 месяцев), когда температура воздуха может опуститься ниже –30 °С. Положение города в высоких широтах обуславливает большую изменчивость высоты солнца в течение года. Продолжительность дня меняется от 5 час. 51 мин. (22 декабря) до 18 час. 50 мин. (22 июня). С конца мая до первой декады июля вечерние и утренние сумерки смыкаются, и наблюдаются так называемые белые ночи. Годовая амплитуда сумм прямой солнечной радиации на горизонтальную поверхность при ясном небе изменяется от 25 МДж/м<sup>2</sup> в декабре до 686 МДж/м<sup>2</sup> в июне. Облачность уменьшает приход суммарной солнечной радиации в среднем за год на 21 %, а прямой солнечной радиации – на 60 %. Средняя годовая суммарная радиация составляет 3156 МДж/м<sup>2</sup> [1, 14, 15].

Циркуляция атмосферы определяет формирование климата холодной половины года, когда регион испытывает наибольшее влияние Атлантики. С атлантическими циклонами поступает значительное количество тепла, за счет которого смягчается зима, а осень оказывается теплее весны. Весной и летом циклоническая деятельность ослабевает и в формировании климата возрастает роль радиационных факторов. Осень обычно затяжная. Экстремально холодные зимы связаны с преобладанием арктического воздуха. Абсолютный минимум температуры зафиксирован в 1940 г. и составил –36 °С. В среднем за зиму на протяжении трех суток наблюдается температура воздуха ниже –25 °С. Вторжения теплого воздуха могут приводить к резкому повышению температуры (до 6 °С). Весна часто затяжная. Средняя суточная температура воздуха переходит через 0 °С третьего апреля, а через 10 °С – 18 мая. Средняя продолжительность безморозного периода составляет 157 дней. Высокие

температуры воздуха летом связаны с установлением над регионом устойчивого антициклона и приходом теплого сухого воздуха. Абсолютный максимум зафиксирован в июле - августе 2010 г., составляющий 34.8 °С. Проникновение арктических воздушных масс может приводить к резкому снижению температуры воздуха летом (абсолютный минимум 0 °С в июне 1930 г.). За последние 15–20 лет активизировалась циклоническая деятельность, особенно зимой. Средняя годовая температура возросла на 0.9 °С по сравнению с нормой (4.4 °С) прежде всего за счет периода с января по март (рост на 2.5– 3.1 °С). Температура самого теплого месяца – июля – осталась на уровне нормы.

В течение года преобладают западные, юго- западные и северо-западные ветры, средняя повторяемость которых в сумме за год составляет 46 %. Чаще всего скорость ветра составляет 2-3 м/с. Ветры со скоростью более 15 м/с бывают в центральных районах города в среднем 2 дня в году, в прибрежных – от 14 до 22 дней.

Характерна пасмурная погода с общей облачностью 8-10 баллов (до 177 дней в году). В среднем 145 дней относительная влажность воздуха составляет не менее 80 %. На фоне большой влажности воздуха, особенно зимой, часты туманы (в среднем 27 дней). Число дней с низкой влажностью воздуха (до 30 %) в среднем не превышает десяти (чаще всего в мае). Санкт-Петербург расположен в зоне избыточного увлажнения. Атмосферных осадков в среднем выпадает 620 мм в год; в северных районах города эта величина выше на 50-70 мм. На долю жидких осадков приходится 65 % (бывают и зимой), твердых – 19 %, смешанных – 16 %. В последние годы наметилась тенденция к уменьшению количества осадков в Петербурге и Ленинградской области на 70-100 мм в основном за счет летних и осенних месяцев. Среднее максимальное суточное количество осадков 30 мм, абсолютный максимум 76 мм; 191 день с осадками более 0.1 мм.

Высота снежного покрова в среднем не более 33 см, редко до 50–60 см. Самая ранняя дата появления снежного покрова – 3 октября, устойчивый снежный покров формируется к 7 декабря, средняя дата схода снежного покрова – 16 апреля, самая поздняя – 9 мая. Метели бывают в среднем 14 дней в году, максимальное число дней с метелью – 33. Число дней с гололедом может доходить до 26, с градом – 1-2 дня. Среднее число дней в году с грозами – 18, максимальное – 32. Большинство гроз (78 %) наблюдается летом [1, 14, 15].

Город оказывает заметное влияние на формирование климата. Интегральная прозрачность атмосферы в центральных районах Санкт-Петербурга в среднем на 3-5 % ниже, чем в Ленинградской области. В результате снижается приход радиации и

уменьшается число часов солнечного сияния, однако радиационный баланс в пределах города больше, чем в окрестностях. В центре города теплее, чем на окраинах, на 0.8-1.5 °С зимой за счет выброса тепла промышленными предприятиями и системами отопления и на 0.5-0.7°С летом за счет нагревания каменных построек и мостовых. Абсолютный минимум температур в городе на 4-5 °С выше, чем в окружающих районах Ленинградской области. Безморозный период в центре города дольше на 25 дней, чем в районе Лесного проспекта и площади Мужества, и на 43 дня, чем в аэропорту «Пулково». Городская многоэтажная застройка существенно влияет на ветровой режим. Средние месячные скорости ветра в центральных районах на 1.0-1.5 м/с меньше, чем на побережье Финского залива [1, 14, 15].

## 2.2 Гидрография Санкт-Петербурга

Вся речная сеть города относится к бассейну Финского залива, восточная часть которого (от дельты Невы до острова Котлин) носит название Невской губы. Невская губа имеет небольшие глубины: 2.5-6.0 м, а в прибрежной части до 1 м. Для прохода судов по дну Невской губы проложен Морской канал и фарватеры. Соленость воды в Невской губе не превышает 2 ‰ [1, 14, 15].

В XX в. береговая линия Невской губы была сильно изменена за счет намывных и берегоукрепительных работ. После начала строительства комплекса защитных сооружений Санкт-Петербурга от наводнений («дамбы») характер течений в Невской губе существенно изменился, образовались обширные застойные зоны, интенсивно зарастающие макрофитами. С замыканием южного отрезка дамбы Невская губа фактически превратилась во внутригородской водоем.

Основной поверхностный сток с территории города проходит через р. Неву – выводной водоток Невско-Ладожского бассейна, общая площадь которого – 281 тыс. км<sup>2</sup>. Длина Невы – 74 км, из них 32 км проходит в черте Санкт-Петербурга. Преобладающие глубины реки – 8-11 м, наибольшая глубина (26 м) у Литейного моста. Средний годовой объем стока Невы составляет 79 км<sup>3</sup>. Сток реки хорошо зарегулирован Ладожским озером, поэтому весеннее половодье и паводки, связанные с выпадением осадков практически не выражены. Гораздо большую опасность представляют наводнения, которыми считаются подъемы воды более 150 см над ординаром. В истории города зафиксировано около 300 наводнений. Основная их причина это возникновение так называемых длинных волн, пересекающих Балтийское море с юго-запада на северо-восток. Образование длинной волны обусловлено понижением атмосферного давления в центре циклона и дующими к центру циклона



ветрами. Самое катастрофическое наводнение за всю историю Санкт-Петербурга произошло 19 ноября 1824 г., когда вода поднялась на 410 см над ординаром [1, 14, 15].

На территории Санкт-Петербурга Нева образует псевдodelьту с многочисленными протоками и островами. Наиболее крупные протоки: Малая Невка, Большая Невка, Малая Невка, Средняя Невка, Фонтанка, Мойка, Екатерингофка. До основания города в устье Невы было более ста островов; за время существования Санкт-Петербурга в результате засыпки мелких проток и намывных работ количество островов сократилось примерно до 40. Самые крупные острова: Васильевский, Петроградский, Крестовский, Гутуевский, Спасский, Адмиралтейский, Аптекарский, Каменный, Елагин. Были созданы и искусственные протоки: из них наибольшую длину (8 км) имеет Обводный канал, ограничивающий с юга центральные («исторические») районы Санкт-Петербурга. Река Нева принимает в пределах города ряд рек и ручьев. Наиболее крупные правые притоки: Охта (с левым притоком Оккервиль), Черная. Слева наиболее крупные притоки – Ижора и Славянка. В питании Невы эти притоки существенной роли не играют. На реках Охте и Ижоре в XVIII в. были созданы водохранилища.

Речная сеть части города, не относящейся к бассейну р. Невы, представлена небольшими реками и ручьями, впадающими в Финский залив. В северных районах – это Каменка (в Лахтинский разлив), Сестра и Черная (образуется при слиянии рек Рошинки и Гладышевки); они берут начало в озерах, либо болотах. В южных районах протекают: Дудергофка, Стрелка и Карость, берущие начало в многочисленных родниках у подножья Балтийско-Ладожского глинта.

Из-за особенностей геологического строения (распространение водоносных песчаных грунтов и камового рельефа) почти все естественные водоемы Санкт-Петербурга сосредоточены в его северных районах (Выборгском, Приморском, Курортном). Здесь же находится самый крупный внутренний водоем, имеющий искусственное происхождение – Сестрорецкий Разлив (площадь водного зеркала 11,2 км<sup>2</sup>). Наиболее крупные естественные озера – Нижнее (Большое) Суздальское из группы Суздальских озер в районе Шувалово–Озерки (0,7 км<sup>2</sup>), Щучье вблизи пос. Комарово (0,5 км<sup>2</sup>), Глухое к северо-востоку от Сестрорецкого Разлива (0,15 км<sup>2</sup>). К естественным пресноводным водоемам можно отнести также Лахтинский разлив – бывшую лагуну Финского залива (1,5 км<sup>2</sup>) [1, 14, 15].

Во всех районах города имеется большое количество небольших искусственных водоемов: водохранилищ (запруд) на реках, прудов в парках, затопленных песчаных и

глиняных карьеров, пожарных водоемов и т. п. Многие из них сильно загрязнены; значительная часть интенсивно зарастает макрофитами [1, 14, 15].

### 3 МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОТОКОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Мониторинг загрязнения водотоков Санкт-Петербурга проводит «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды». Для большинства водотоков города створы наблюдений находятся в устьевых областях, где происходит аккумуляция загрязняющих и биогенных веществ, транспортируемых речными водами со всей площади водосбора [16, 17, 18, 19, 20,21].

Схема расположения пунктов наблюдений за качеством поверхностных вод суши на территории Санкт-Петербурга представлена на рис. 3.

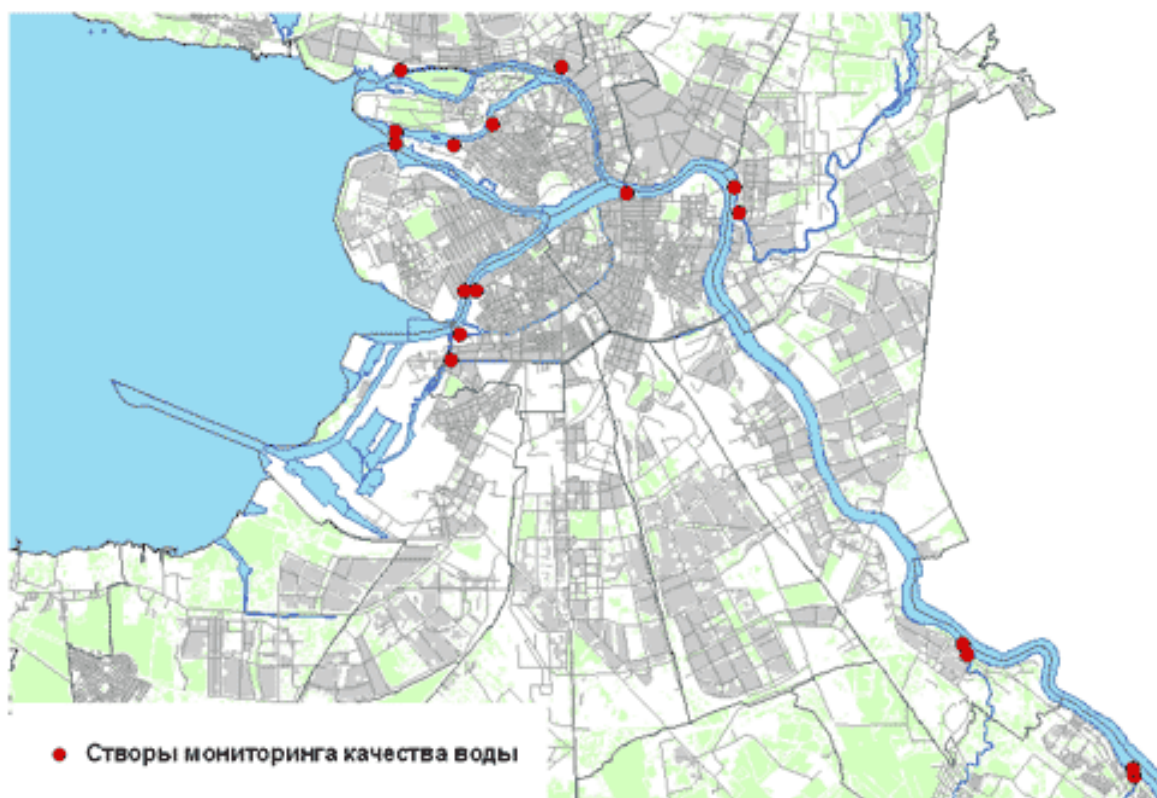


Рис. 3. Схема расположения пунктов наблюдений за качеством поверхностных вод суши на территории Санкт-Петербурга

Во всех створах, кроме одного, расположенного в Неве ниже впадения р. Славянки, пробы отбираются на одной вертикали и одном горизонте (поверхностном). В Неве ниже впадения Славянки гидрохимические наблюдения с мая по октябрь проводятся на трех вертикалях (0,1; 0,5; 0,9 ширины реки) и двух горизонтах (поверхностном и придонном); в остальные месяцы – на одной вертикали и на одном горизонте (поверхностном). Наблюдения за химическим составом вод выполняются по стандартным программам, принятым на сети стационарных пунктов наблюдений за загрязненностью поверхностных вод суши. В Неве, Большой Невке, Малой Неве, Малой Невке, Ижоре, Славянке, Охте и Черной речке (пункты наблюдений II и III

категории) пробы воды отбираются один раз в месяц; в Карповке, Мойке, Фонтанке, Ждановке и Обводном канале (пункты наблюдений IV категории) – один раз в квартал. Отбор проб приурочивается к основным фазам гидрологического режима (зимняя и летняя межень, весеннее половодье, осенний паводок и т.д.). Один раз в квартал на всех пунктах наблюдений проводятся гидрохимические наблюдения по основной программе (определялось 48 ингредиентов). В пунктах II и III категории в остальные месяцы проводятся гидрохимические съемки по сокращенной программе.

Отбор проб поверхностных вод на сети наблюдений производится в соответствии с требованиями нормативных документов Росгидромета. Химический анализ проб выполнялся в лаборатории химии поверхностных и морских вод ЦМС. Методики, по которым проводился анализ, входят в «Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению, при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды» (Москва, 1996) утвержденный Росгидрометом и Госстандартом России (РД 52.18.595-96), ред. 2009 г.

До 2006 года в системе Росгидромета в качестве интегральной характеристики загрязненности поверхностных вод используются классы качества воды, оцениваемые по величинам "индекса загрязненности воды" (ИЗВ). Расчет «индекса загрязненности воды» проводится для каждого пункта (створа) по формуле:

$$ИЗВ = \sum (C_{1-6} / ПДК_{1-6}) / 6; (1)$$

где  $C/ПДК$  - относительная (нормированная) среднегодовая концентрация; 6 - строго лимитируемое количество показателей (ингредиентов, берущихся для расчета и имеющих наибольшие относительные среднегодовые концентрации (значения), включая в обязательном порядке растворенный кислород и БПК<sub>5</sub>. Пестициды в расчет ИЗВ не включаются [16, 17, 18, 19, 20,21].

Характеристика загрязненности воды водотоков г. Санкт-Петербург оцениваемая по величинам ИЗВ представлена в таб. 2 и 3.

ИЗВ менее или равно 0,3 - "Очень чистые" воды, относятся к I классу; ИЗВ от 0,3 до 1 - "чистые" - II класс, ИЗВ от 1 до 2,5 - "умеренно загрязненные" - III класс; ИЗВ от 2,5 до 4 - "загрязненные" - IV класс; ИЗВ от 4 до 6 - "грязные" - V класс; ИЗВ от 6 до 10 - "очень грязные" - VI класс; ИЗВ более 10 - "чрезвычайно грязные" – VII [16, 17, 18, 19, 20,21].

Таблица 2. Характеристика загрязненности воды водотоков  
Санкт-Петербурга, 1986-1996 гг.

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
Река Нева (в целом)											
Рукав Большая Невка											
Рукав Малая Невка											
Река Карповка											
Река Черная Речка											
Река Мойка											
Река Фонтанка											
Река Малая Нева											
Река Ждановка											
Река Ижора											
Река Славянка											
Обводный канал											
Река Охта											
	III	IV	V	VI-VII							
умеренно загрязненная	загрязненная		грязная		чрезвычайно грязная						

Таблица 3. Характеристика загрязненности воды водотоков  
Санкт-Петербурга, 1997-2005 гг.

	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Река Нева (в целом)									
Рукав Большая Невка									
Рукав Малая Невка									
Река Карповка									
Река Черная Речка									
Река Мойка									
Река Фонтанка									
Река Малая Нева									
Река Ждановка									
Река Ижора									
Река Славянка									
Обводный канал									
Река Охта									
	III	IV	V	VI-VII					
умеренно загрязненная	загрязненная		грязная		чрезвычайно грязная				

С 1986 по 2000 гг. такие водотоки как Карповка, Рукав Большая Невка, Черная Речка, Ижора, Славянка, Обводный канал и Охта характеризовались от «умеренно загрязненные» до «грязные» и «чрезвычайно грязные» в разные годы.

В целом р. Нева характеризовалась как «умеренно загрязненная». С 1992 по 2001 гг. - «загрязненная». Состояние Невы стабильное, без резких изменений. Также, Рукав Малая Невка, Мойка, Фонтанка, Река Малая Невка и Ждановка характеризовались как «умеренно загрязненные», лишь в отдельные годы характеристика загрязненности воды изменялась.

Р. Охта с 1986 по 1996 гг. определялась как «грязная» и «чрезвычайно грязная». С 1997 по 2005 гг. характеристика загрязненности воды Охты – «загрязненная» и «грязная». Охта является крупнейшим притоком р. Невы: ее длина около 90 км, ширина 30-40 м. На берегах реки сосредоточено большое количество предприятий (таб. 13), и предположительно они могут являться источниками загрязнения воды р. Охта.

С 2006 года Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (УГМС) перешло на новую систему оценки качества поверхностных вод - удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ).

В расчете УКИЗВ участвуют: повторяемость случаев загрязненности (частота обнаружения концентраций, превышающих ПДК), среднее значение кратности превышения ПДК (среднее значение результатов анализа проб, которые превышали ПДК, без учета проб не превышавших ПДК). По каждому из этих показателей определяются частные оценочные баллы ( $S_{\alpha}$  и  $S_{\beta}$ ) – условные величины. Произведение оценочных баллов является обобщенным оценочным баллом ( $S$ ). Сумма обобщенных оценочных баллов по всем ингредиента в створе является комбинаторным индексом загрязненности воды (КИЗВ). УКИЗВ вычисляется как отношение КИЗВ к количеству ингредиентов, участвовавших в его оценке.

Характеристика загрязненности воды водотоков Санкт-Петербурга за 2005-2016 гг. представлена в таб. 4.

Методические указания предназначены для использования в организациях и учреждениях Росгидромета при выполнении научно-исследовательских, прикладных, региональных и других видов работ, связанных с оценкой качества поверхностных вод. Для более подробного ознакомления с «Методом комплексной оценки...» необходимо обратиться к РД 52.24.643-2002 [6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

В целом р. Нева в 2005-2006 гг. характеризовалась как «очень загрязненная», а в последующие года состояние Невы стабилизировалось и характеризуется по настоящее время как «загрязненная».

Характеристика загрязненности воды Рукава Малая Невка – «загрязненная», но в 2011 и 2016 гг. определяется как «слабо загрязненная».

В таких реках как Карповка, Мойка, Фонтанка, Малая Невка и Ждановка состояние воды характеризуется от «слабо загрязненная» до «очень загрязненная». Р. Фонтанка в 2008 г. определялась как «чистая».

Воды Рукава Большая Невка, р. Ижора, р. Славянка и Обводного канала характеризовались в основном от «слабо загрязненная» и «загрязненная» до «грязная».

В 2013 г. воды р. Охта определяются «очень грязная, экстремально грязная», в остальные года - «грязная», состояние стабильное. Такое качество воды может быть вызвано вкладом большого количества промышленных предприятий расположенных вдоль реки.

Таблица 4. Характеристика загрязненности воды водотоков  
Санкт-Петербурга, 2005-2016 гг.

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Река Нева (в целом)												
Рукав Большая Невка												
Рукав Малая Невка												
Река Карповка												
Река Черная Речка												
Река Мойка												
Река Фонтанка												
Река Малая Невка												
Река Ждановка												
Река Ижора												
Река Славянка												
Обводный канал												
Река Охта												
2	3а	3б	4а-4б	4в,4г, 5								
слабо загрязненная	загрязненная	очень загрязненная	грязная	очень грязная, экстремально грязная								

Река Невка – короткая протока между Ладожским озером и Финским заливом. Формирование химического состава вод реки происходит под влиянием большого числа как природных, так и антропогенных факторов: качества воды Ладожского озера, качество вод притоков Невы, антропогенной нагрузки на реку выше г. Санкт-Петербург, сточных вод самого города.

Уровень загрязненности вод реки за последние 5 лет не претерпел существенных изменений, воды в основном характеризовались как загрязненные, в отдельные годы в

створах ниже впадения Мги и в районе Литейного моста воды характеризовались как «условно чистые», а в створах ниже впадения рек Ижора и Охта – как «очень загрязненные». Превышение ПДК в воде наблюдается по 5-9 ингредиентам и показателям качества. Характер загрязненности воды изменялся в широком диапазоне от единичной до характерной, уровень загрязненности - от низкого до среднего.

Загрязненность Невы определяется содержанием органических веществ (по ХПК), соединений меди, железа, марганца, цинка; в большинстве створов по этим показателям наблюдается характерная загрязненность воды [6, 7, 8, 9, 10].

В таб. 5 представлены случаи экстремально высокого загрязнения (ЭВЗ) и высокого загрязнения (ВЗ) в 2012-2016 гг.

Таблица 5. Случаи ЭВЗ и ВЗ в 2012-2016 гг.

Водоток	Створ	Дата	Показатель	Концентрация	
1	2	3	4	5	6
р. Карповка	0,025 км выше усть	07.02.2012	Свинец, мкг/дм <sup>3</sup>	28,0	ВЗ
р. Обводный канал	0,025 км выше устья	17.05.2012	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,251	ВЗ
р. Охта	1) 0,05 км выше устья	08.08.2012	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	2,7	ВЗ
		04.12.2012	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	340	ВЗ
	2) в створе моста просп. Шаумяна	14.03.2012	Свинец, мкг/дм <sup>3</sup>	23,0	ВЗ
		03.04.2012	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	384	ВЗ
		05.07.2012	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	2,29	ВЗ
р. Охта	1) 0,05 км выше устья	04.03.2013	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	484	ВЗ
		08.04.2013	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	408	ВЗ
		03.07.2013	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	1,5	ЭВЗ
	2) в створе моста просп. Шаумяна	09.01.2013	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	372	ВЗ
		04.03.2013	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	483	ВЗ
		08.04.2013	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	370	ВЗ
		14.06.2013	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	2,5	ВЗ
		03.07.2013	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	1,5	ЭВЗ
		06.08.2013	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	2,1	ВЗ
		09.01.2013	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	372	ВЗ



1	2	3	4	5	6
	3) граница Санкт-Петербурга, 0,9 км выше впадения руч. Капральев	05.03.2013	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	324	ВЗ
		06.08.2013	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,263	ВЗ
р. Ижора	0,05 км выше устья	06.05.2014	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	377	ВЗ
р. Охта	1) 0,05 км выше устья	01.04.2014	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	345	ВЗ
	2) в створе моста просп. Шаумяна	06.02.2014	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	336	ВЗ
		01.04.2014	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	342	ВЗ
		01.12.2014	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	362	ВЗ
	3) граница Санкт-Петербурга, 0,9 км выше впадения руч. Капральев	06.08.2014	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	592	ЭВЗ
Черная Речка	0,025 км выше устья	25.05.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	1,244	ЭВЗ
р. Охта	1) 0,05 км выше устья	10.03.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	518	ЭВЗ
	2) в створе моста пр. Шаумяна, 1,5 км выше устья	10.03.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	508	ЭВЗ
р. Нева	1) 0,5 км ниже впадения р. Тосна	02.02.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,229	ВЗ
	2) 0,5 км ниже впадения р. Ижора	02.02.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,470	ВЗ
		10.03.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	308	ВЗ
	4) 0,5 км ниже впадения р. Охта	10.03.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	360	ВЗ
рукав Малая Нева	0,025 км выше устья	02.06.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,324	ВЗ
р. Ижора	0,05 км выше устья	02.02.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,767	ВЗ
		11.08.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,280	ВЗ
р. Охта	1) 0,05 км выше устья	01.04.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	409	ВЗ
		02.06.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	341	ВЗ

1	2	3	4	5	6
		11.08.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,620	ВЗ
		08.12.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	362	ВЗ
	2) в створе моста пр. Шаумяна, 1,5 км выше устья	01.04.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	454	ВЗ
		25.05.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,236	ВЗ
		02.06.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	420	ВЗ
		10.08.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,500	ВЗ
		13.10.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	323	ВЗ
		16.11.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	421	ВЗ
		08.12.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	414	ВЗ
	3) граница Санкт-Петербурга, 21,1 км выше устья	02.02.2015	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,528	ВЗ
		10.03.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	456	ВЗ
		02.04.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	410	ВЗ
		02.06.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	382	ВЗ
		17.11.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	398	ВЗ
		09.12.2015	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	336	ВЗ
р. Охта	1) 0,05 км выше устья	12.05.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	633	ЭВЗ
		01.08.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	569	ЭВЗ
	2) в створе моста пр. Шаумяна, 1,5 км выше устья	12.05.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	547	ЭВЗ
		01.08.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	562	ЭВЗ
р. Нева	1) 0,1 км выше о. Орешек	12.05.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	303	ВЗ
	3) 0,5 км ниже впадения р. Славянка	01.08.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	360	ВЗ
р. Мойка	0,025 км выше устья	02.08.2016	Медь, мкг/дм <sup>3</sup>	0,039	ВЗ
р. Мга	0,125 км выше устья	01.02.2016	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,455	ВЗ
		12.05.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	343	ВЗ
р. Тосна	0,05 км выше устья	12.05.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	440	ВЗ
р. Ижора	0,05 км выше устья	02.06.2016	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	3,0	ВЗ

1	2	3	4	5	6
		02.06.2016	БПК <sub>5</sub> , мг/л	14,2	ВЗ
р. Охта	1) 0,05 км выше устья	01.03.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	329	ВЗ
		01.08.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	336	ВЗ
	2) в створе моста пр. Шаумяна, 1,5 км выше устья	01.03.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	338	ВЗ
		01.06.2016	Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	2,5	ВЗ
		11.07.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	303	ВЗ
	3) 21,1 км выше устья (граница г. Санкт-Петербург)	02.02.2016	Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	0,303	ВЗ
		12.05.2016	Марганец, мкг/дм <sup>3</sup>	314	ВЗ

В 2012 г. количество ВЗ наблюдалось 7 раз, ЭВЗ не наблюдалось. ВЗ наблюдалось 1 раз по азоту нитритному, по растворенному кислороду - 2 раза, по марганцу - 2 раза и по свинцу - 2 раза. Водотоки в которых наблюдались ВЗ: р. Карповка - 1 раз, Обводный канал - 1 раз, р. Охта (1) - 2 раза, р. Охта (2) - 3 раза [6, 7, 8, 9, 10].

В 2013 году количество ВЗ наблюдалось 10 раз, ЭВЗ – 2 раза. ВЗ наблюдалось по азоту нитритному - 1 раз, по растворенному кислороду - 2 раза и по марганцу - 7 раз. ЭВЗ наблюдалось в 2013 г. 2 раза по растворенному кислороду. ВЗ наблюдались в р. Охта: (1) – 2 раза, (2) – 6 раз, (3) – 2 раза. ЭВЗ наблюдалось также в р. Охта: (1) - 1 раз, (2) – 1 раз.

В 2014 г. количество ВЗ наблюдалось 5 раз, ЭВЗ – 1 раз. ВЗ наблюдалось 5 раз по марганцу: река Охта (1) – 1 раз, река Охта (2) – 3 раза, река Ижора – 1 раз. ЭВЗ наблюдалось 1 раз по марганцу в р. Охта (1).

В 2015 г. количество ВЗ наблюдалось 24 раза, ЭВЗ – 3 раза. ВЗ наблюдалось по азоту нитритному 9 раз, по марганцу – 15 раз. ЭВЗ наблюдалось по азоту нитритному 1 раз, по марганцу – 2 раза. Водотоки в которых наблюдалось ВЗ: р. Охта (1) – 4 раза, р. Охта (2) – 7 раз, р. Охта (3) – 6 раз, р. Ижора – 2 раза, р. Нева (ниже Тосны) – 1 раз, р. Нева (ниже Ижоры) – 2 раза, р. Нева (ниже Охты) – 1 раз, р. Малая Нева – 1 раз. Водотоки в которых наблюдалось ЭВЗ: р. Охта (1) – 1 раз, р. Охта (2) – 1 раз, р. Черная речка -1 раз.

В 2016 г. количество ВЗ наблюдалось 15 раз, ЭВЗ – 4 раза. ВЗ наблюдалось по азоту нитритному 2 раза, по растворенному кислороду – 2 раза, по марганцу – 9 раз, по меди – 1 раз, по БПК<sub>5</sub> – 1 раз. ЭВЗ наблюдалось по марганцу 4 раза. Водотоки в

которых наблюдались случаи ВЗ: р. Мойка – 1 раз, р. Мга -2 раза, р. Тосна -1 раз, р. Охта (1) – 2 раза, р. Охта (2) – 3 раза, р. Охта (3) – 2 раза, р. Ижора – 2 раза, р. Нева (исток) – 1 раз, р. Нева (ниже Славянки) – 1 раз. Водотоки в которых наблюдались случаи ЭВЗ: р. Охта (1) – 2 раза, р. Охта (2) – 2 раза.

За последние 5 лет, с 2012 г. по 2016 г., наблюдалось 61 случай по ВЗ и 10 по ЭВЗ. Случаи ВЗ и ЭВЗ чаще всего наблюдались в р. Охта во всех 3-х створах. Приоритетное загрязняющее вещество – марганец [6, 7, 8, 9, 10].

На рис. 4 представлены превысившие нормативы среднегодовые значения показателей и загрязняющих веществ по створам Невы в долях ПДК (нормы) в 2016 г. Река Нева, створы Невы: 0,1 км выше о. Орешек 160 (1); 3,5 км ниже впадения р. Мга 160 (2); 0,5 км ниже впадения р. Тосна 161 (1); 0,5 км ниже впадения р. Ижора 161 (2); 0,5 км ниже впадения р. Славянка 161 (3); 0,5 км ниже впадения р. Охта 161 (4); 0,1 км выше Литейного моста 161 (5); 1,4 км выше устья 161 (6).

На рис. 5 представлены превысившие нормативы среднегодовые значения показателей и загрязняющих веществ по створам водотоков дельты Невы в долях ПДК (нормы). Водотоки дельты Невы: рукава Большая Невка (162), Малая Невка (165), Малая Нева (168), реки Карповка (163), Фонтанка (166), Мойка (167), Ждановка (169) и Обводный канал (174) [6, 7, 8, 9, 10].

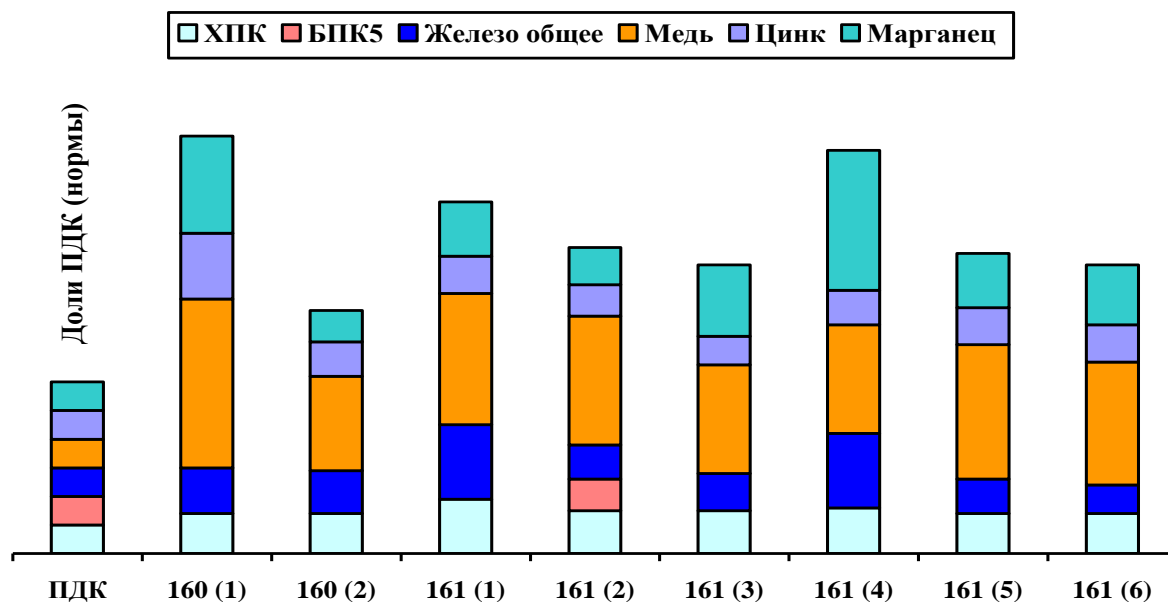


Рис. 4. Среднегодовые значения показателей и загрязняющих веществ в створах Невы в 2016 г.

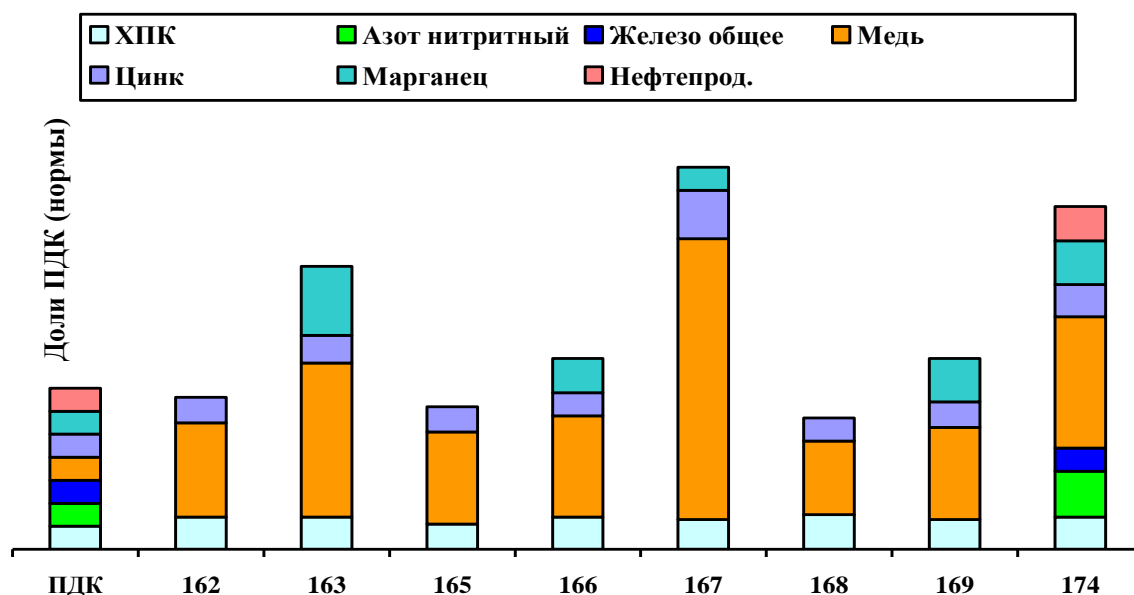


Рис. 5. Среднегодовые значения показателей и загрязняющих веществ в водотоках дельты Невы в 2016 г.

На рис. 6 представлены превысившие нормативы среднегодовые значения показателей и загрязняющих веществ по створам притоков Невы в долях ПДК (нормы). Притоки Невы: р. Черная Речка (164), р. Мга (170), р. Тосна (171), р. Ижора (172), р. Славянка (173), р. Охта (175, створы 1 – 3) [6, 7, 8, 9, 10].

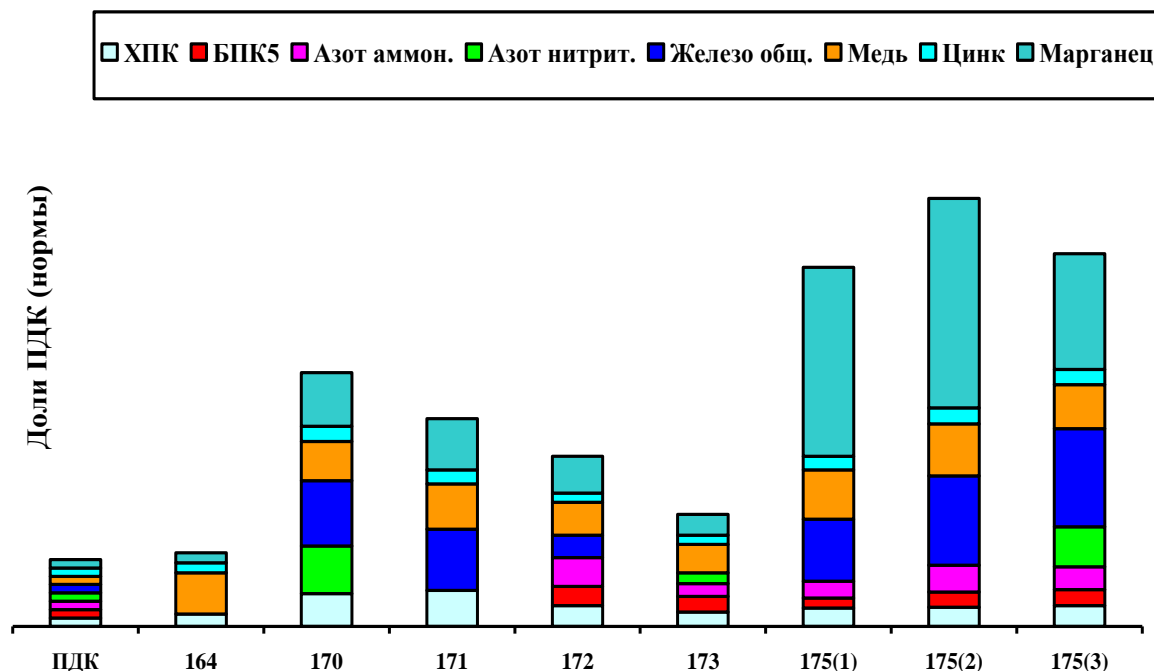


Рис. 6. Среднегодовые значения показателей и загрязняющих веществ в притоках Невы в 2016 г.

Во всех створах р. Нева в 2016 г. основными превысившими нормативы показателями и загрязняющими веществами являются ХПК, железо общее, медь, цинк и марганец. Наибольшими среднегодовыми значениями характеризуются медь и марганец.

Во всех створах водотоков дельты р. Нева в 2016 г. основными превысившими нормативы показателями и загрязняющими веществами являются ХПК, медь и цинк. Наибольшими среднегодовыми значениями характеризуется медь [6, 7, 8, 9, 10].

Во всех створах притоков р. Нева в 2016 г. основными превысившими нормативы показателями и загрязняющими веществами являются ХПК, медь, цинк и марганец. Среднегодовые значения марганца в р. Охта (во всех трех створах) являются наибольшими.

На основании данных среднегодовых значений показателей и загрязняющих веществ в створах Невы, водотоках дельты Невы и притоках Невы, видно, что основным загрязняющим веществом водотоков Санкт-Петербурга является медь и марганец [6, 7, 8, 9, 10].

На берегах рек и каналов Санкт-Петербурга расположено большое количество предприятий разной отраслевой принадлежности (таб. 6 - 13) [13].

Таблица 6. Предприятия, расположенные на берегах р. Фонтанка

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	ЭС-3 центральной ТЭЦ	энергетика
2	ОАО «Адмиралтейские верфи» (цех 22)	судостроение
3	Санкт-Петербургская бумажная фабрика - филиал ФГУП «Гознак»	производство бумажной продукции
4	АО «Ленпродмаш»	станкостроение

Таблица 7. Предприятия, расположенные на берегах канала Грибоедова

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	ФГУП «Санкт-Петербургская фабрика ортопедической обуви»	производство обуви
2	Меховая фабрика Рот-Фронт	производство меховых изделий

Таблица 8. Предприятия, расположенные на берегах р. Черная Речка

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	ФГУП «Ленинградский северный завод»	металлообработка, продукция ВПК
2	Лакокрасочный завод «Кронос»	производство лакокрасочных

		материалов
3	Трест «Электро-монтаж №55»	электротехника
4	Производственная база ФГУП «Радиотрансляционная сеть Санкт-Петербурга»	радиоэлектроника
5	Производственная база ЗАО «Энерготехмонтаж»	производство паровых и водогрейных котлов
6	ЗАО «Невская палитра»	производство красок
7	ЛНПО «Абразивный завод «Ильич»	производство абразивных материалов
8	СКТБ «Биофизприбор» (бывш. Технохимический завод А.И. Шадрина)	медицинское оборудование

Таблица 9. Предприятия, расположенные на берегах р. Карповка

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	«Ленполиграфмаш»	производство станков, приборостроение
2	НИАИ «Источник»	производство аккумуляторов
3	ОАО «Аккумуляторная компания «Ригель»	производство аккумуляторов
4	ОАО «Концерн «Океанприбор»	приборостроение
5	Завод «Измеритель»	приборостроение
6	Хлебозавод «Дарница»	пищевая промышленность
7	ЗАО «Стилкон»	производство лифтов

Таблица 10. Предприятия, расположенные на берегах р. Ждановка

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	Завод «Навигатор»	радиоэлектроника
2	Завод «Энергия»	радиоэлектроника
3	Пивоварный завод «Бавария»	пищевая промышленность
4	«General Satellite»	радиоэлектроника
5	ЗАО «Промэлектро»	радиоэлектроника

Таблица 11. Предприятия, расположенные на берегах р. Мойка

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	ОАО «Адмиралтейские верфи»	судостроение
2	Военно-картографическая фабрика	типография
3	Кондитерская фабрика им. Самойловой	пищевая промышленность

Таблица 12. Предприятия, расположенные на берегах Обводного канала

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	ОАО «Научно-производственное объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова»	энергетическое машиностроение
2	НПО «Ленинец»	электроника
3	280-е Центральное картографическое производство	типография
4	Всерное депо	железнодорожная инфраструктура
5	ЗАО «ЗСК «Инкон»	столярные конструкции
6	ЭС-1 Центральной ТЭЦ	энергетика
7	ЗАО «НПО Завод Специальных Материалов»	металлообработка
8	НПП «Госметр»	электроника
9	Производственная компания «Монолит»	металлоизделия
10	Завод «Редуктор»	машиностроение
11	ЗАО «Завод «Композит»	металлоизделия
12	ОАО «Масложировой комбинат Санкт-Петербурга»	пищевая промышленность
13	ОАО «Фацер»	пищевая промышленность
14	Ювелирный Дом Кахолонг	производство ювелирных изделий
15	ОАО «Завод радиотехнического оборудования»	радиоэлектроника, продукция ВПК
16	«Василеостровская пивоварня»	пищевая промышленность
17	ЗАО «Элайнс»	производство окон и дверей
18	Завода «Металлист»	станкостроение
19	ОАО «ГосНИИхиманалит»	производство аналитической аппаратуры
20	Варочный цех Комбината пивобезалкогольной продукции им. Степана Разина	пищевая промышленность

Таблица 13. Предприятия, расположенные на берегах р. Охта

№	Предприятие	Сфера деятельности
1	ООО «Пигмент»	лакокрасочные материалы
2	Альтернатива СПб	стройматериалы
3	ЗАО «Балтийское Стекло»	производство стекольной продукции
4	ООО «Опытный завод»	лакокрасочные материалы



5	«ОХТАМЕХ»	металлообработка
6	«ВЕЧНОЕ ДЕРЕВО»	пиломатериалы
7	ООО «Гамма Индустриальные Краски»	лакокрасочные материалы
8	«ПОЛИХИМ-СТРОЙ»	лакокрасочные материалы
9	«Текнос-Охтэк»	производство порошковых красок
10	Завод гидромеханического оборудования	энергетическое оборудование, оборудование гидросооружений
11	ООО «Тиккурила»	лакокрасочные материалы, строительные материалы
12	«Русские самоцветы»	производство ювелирной продукции
13	Производство ЗАО «ТК 122 ЭМЗ	производство емкостей и резервуаров для АЗС
14	Охтинский деревообрабатывающий комбинат	производство пиломатериалов
15	«Севзапмебель»	производство матрацев
16	«СтеклоТехСервис»	производство мебели, изделий из стекла
17	ЛНПОА «Знамя труда им. И.И. Лепсе»	металлообработка, газооборудование, производство клапанов
18	ОАО НПК «Северная Заря»	электрооборудование
19	ЦКБ Машиностроения	атомное машиностроение

Данные предприятия функционируют в настоящее время, и предположительно могут являться источниками загрязнения воды водотоков города.

## 4 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

### 4.1 Отбор проб

С 17 мая 2016г. по 28 мая 2016г. на исследуемых водотоках были отобраны 40 проб воды из поверхностного горизонта. Пробы отбирались для анализа содержания ПАУ в темную стеклянную посуду и фиксировались 30 мл хлористого метилена. В таб. 14 приведены подробные сведения по отбору проб. На рис. 7 - 8 представлена карта-схема с точками отбора проб. На рис. 9 – 14 представлены фотографии некоторых водотоков, в которых отбирались пробы (р. Черная Речка, Ждановка, Пряжка, Карповка, Нева и Охта).

Таблица 14. Сведения по отбору проб

№ пробы	Водный объект	Дата	Географическая привязка	Объем (мл)	Комментарий
1	2	3	4	5	6
1	река Смоленка	17.05.16	напротив наб. р. Смоленки, д.10, к. 2	860	Много мусора
2			р-н Смоленского кладбища	800	Нефтяная пленка, очень много мусора
3			ст. м. Приморская	800	Много птиц
4			Остров декабристов, около 4го Смоленского моста	750	Ловля рыбы, много птиц, много мусора
5	река Ждановка	18.05.16	Петровский стадион	845	Много водного транспорта, птицы, мусор
6			Петровский парк	810	
7			около Мало-Петровского моста	830	
8	река Фонтанка	24.05.16	Летний сад	810	Много водного транспорта
9			Невский проспект	840	Много водного транспорта, мусор
10			Горсткий мост	910	Много водного транспорта
11			Красноармейский мост	870	Много водного транспорта
12			после Английского моста	890	Ловят рыбу, мусор
13	канал Грибоедова	23.05.16	между Невским пр. и храмом «Спас на крови»	850	Очень много транспорта, много мусора
14			ул. Гороховая	770	Мусор
15		23.05.16	напротив Николо-Богоявленского морского собора	820	Мусор
16			напротив дома: наб. канала Грибоедова 176	870	Нефтяная пленка, очень много мусора

1	2	3	4	5	6
17	река Мойка	26.05.16	между Марсовым полем и Михайловским садом	800	Много водного транспорта, очень темный цвет воды, мусор
18			Невский пр-т	820	Много водного транспорта
19			вблизи Исаакиевской площади	830	
20			после Храповицкого моста	850	Темный цвет воды, очень много мусора, ярко выраженный запах
21	река Пряжка	26.05.16	напротив Рабочего переулка	880	Темный цвет воды, много мусора, нефтяная пленка, птицы, много автотранспорта
22			после Банного моста	850	Темный цвет воды, очень много мусора, ярко выраженный запах, птицы
23	Обводный канал	22.05.16	напротив дома: наб. Обводного канала 11	830	Много автотранспорта, на другой стороне - большая стройка
24			ст. м. Обводный канал	830	Очень много мусора, но ловят рыбу
25			Московский пр-т	810	Очень много мусора
26			около Степана Разина	800	Темный цвет воды, ярко выраженный запах, мусор
27	река Екатерингофка	22.05.16	парк «Екатерингоф»	740	Заиленное дно, очень мелко, много мусора
28			напротив дома: ул. Гапсальская 12	850	Заиленное дно, очень мелко, много мусора
29	река Карповка	21.05.16	напротив Иоанновского Ставропигиального женского монастыря	760	Сброс сточных вод, много мусора, темный цвет воды, присутствует запах
30			Барочный мост	800	Темный цвет воды
31			Каменноостровский пр-т	800	Мусор, темный цвет воды
32			Ботанический сад	820	Водный транспорт, темный цвет воды
33	Черная Речка	21.05.16	Карельский мост	930	Темный цвет воды
34			ст. м. Черная речка	890	Темный цвет воды, встретила бобра
35			за Строгоновским мостом	800	Темный цвет воды, птицы

1	2	3	4	5	6
36	река Нева	28.05.16	вблизи пр. Рыбацкий, д. 18, к.2	910	Вода чистая (визуально), много отдыхающих людей на берегу, водный транспорт, ловят рыбу, птицы
37			вблизи от Рыбацкого моста (устье реки Славянка)	850	
38	река Охта	28.05.16	Индустриальный пр-т	880	Темный цвет воды, сброс сточных вод, мелко, мусор, птицы
39			за Ладожским парком	800	Темный цвет воды, сброс сточных вод, мелко, много мусора
40			пр-т Шаумяна	880	Темный цвет воды, нефтяные пленки, сброс сточных вод, мелко, много мусора

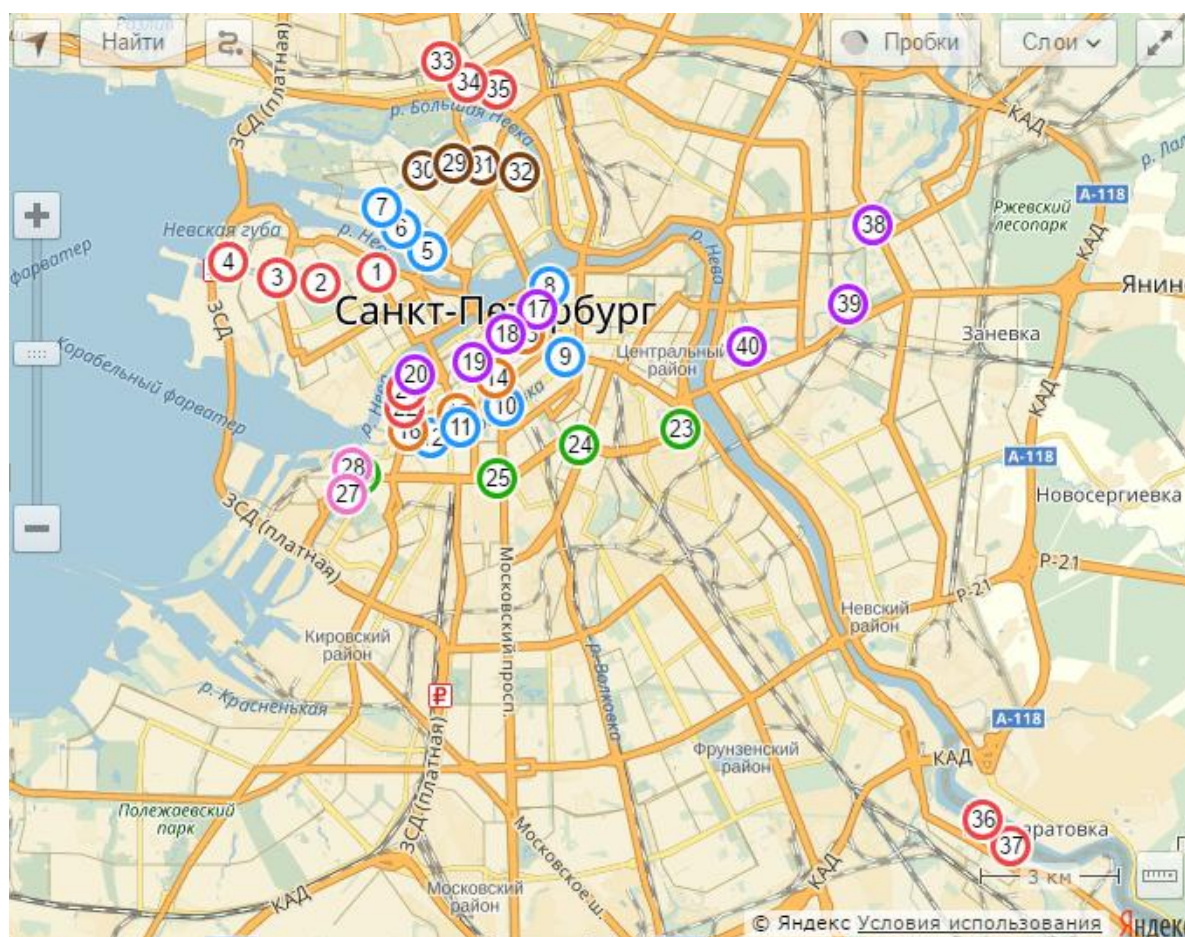


Рис. 7. Карта-схема с точками отбора проб



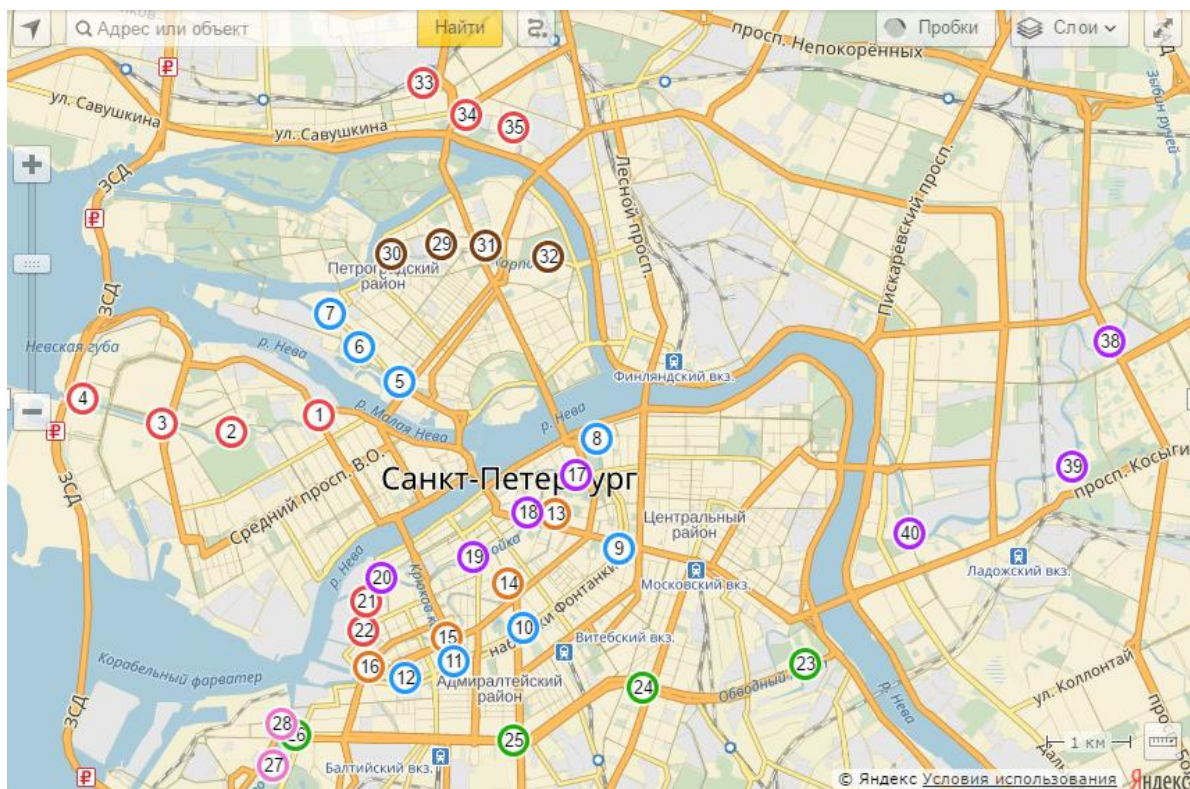


Рис. 8. Карта-схема с точками отбора проб



Рис. 9. Река Ждановка, между  
6 и 7 точками отбора проб



Рис. 10. Черная речка, между  
34 до 35 точками отбора проб



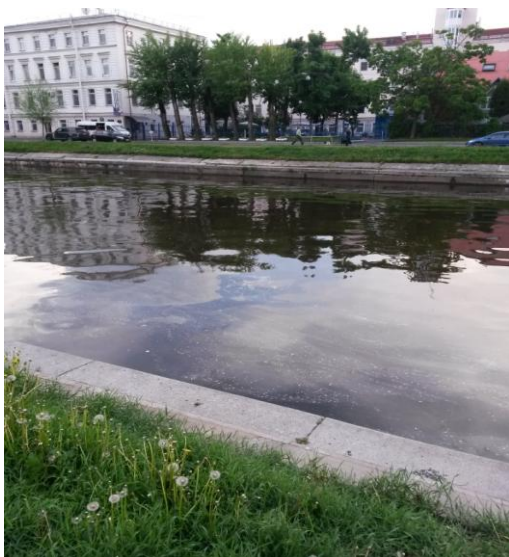


Рис. 11. Река Пряжка,  
между 21 и 22 точками  
отбора проб



Рис. 12. Река Карповка, напротив  
Иоанновского Ставропигиального  
женского монастыря, 29 точка отбора проб



Рис. 13. Река Нева,  
37 точка отбора проб



Рис. 14. Река Охта, 38 точка  
отбора проб

#### 4.2 Лабораторный анализ проб

Определение содержания ПАУ в пробах проводилось в Учебно-научной лаборатории геоэкологического мониторинга СПбГУ.

Подготовка проб осуществлялась параллельно с отбором проб. После отбора, каждая проба хранилась в темном месте или была законсервирована (если пробоподготовка не могла осуществиться в течение 24 часов по каким либо причинам).

На рис. 15 представлены затемненные стеклянные бутылки, в которые отбирались пробы.

Подготовка и анализ проб проводилась в соответствии с ПНДФ 14.1:2:4.186-02.

1. Пробу воды целиком переносят в делительную воронку, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого метилена. Ополаскивают емкость, в которую отбиралась проба, 30 см<sup>3</sup> хлористого метилена, переносят его в делительную воронку с пробой и встряхивают смесь в течении 2 мин вручную. Смесь выстаивают до расслоения фаз (после первой экстракции – не менее 10 мин). Экстракт (нижний слой) переносят в коническую колбу. Повторяют процедуру дважды, используя для экстракции по 20 см<sup>3</sup> хлористого метилена. Собирают экстракт в одной колбе. Объединенный экстракт пропускают через стеклянную химическую воронку, содержащую 20-25 г безводного сульфата натрия. Сухой экстракт собирают в колбу для упаривания вместимостью 100 см<sup>3</sup> (рис. 16).

Экстракт упаривают досуха, поместив сосуд на водяную баню. Сухой остаток растворяют в 1-2 см<sup>3</sup> гексана и переходят к его очистке методом колоночной хроматографии.

2. Дальнейшая очистка методом колоночной хроматографии проводилась работниками лаборатории.

В подготовленную хроматографическую колонку количественно переносят концентрат, используя 2 см<sup>3</sup> гексана для ополаскивания сосуда. Осторожно наносят экстракт на колонку, не допуская осушения головной части сорбента. ПАУ элюируют 40 см<sup>3</sup> 10%-го раствора хлористого метилена в гексане. Концентрат рабочей пробы получают, упаривая элюат досуха. Затем, растворяя сухой остаток в 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы, тщательно оmyвая стенки сосуда, оставляют на 15 минут для полного растворения углеводов [23].

Инструментальные измерения проводились в период с марта по апрель 2017 г. Полученный раствор анализировался на жидкостном хроматографе «Люмахром» со спектрофлуориметрическим детектором.



Рис. 15. Затемненные  
стеклянные бутылки

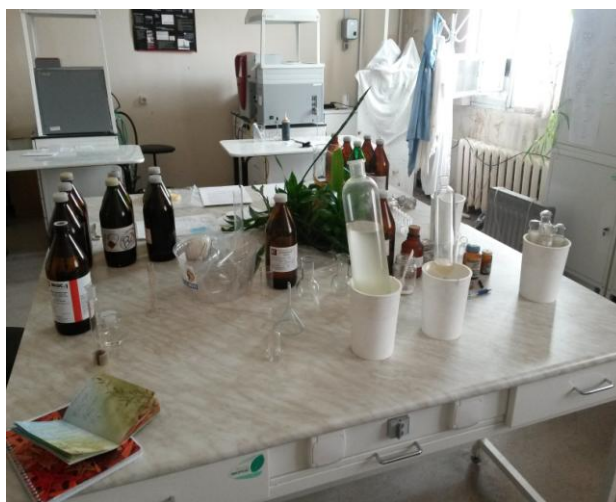


Рис. 16. Экстрагирование пробы

Хроматография – процесс разделения смеси веществ, основанный на их распределении между двумя фазами: стационарной и подвижной. Стационарной фазой является твердый, пористый или поверхностно-активный материал, подвижная фаза – газ (газовая хроматография) или жидкость (жидкостная хроматография). Вещества, переносимые подвижной фазой, удерживаются стационарной фазой и появляются на хроматограмме в виде пиков, которые могут быть использованы для качественного и количественного определения исследуемых веществ. Качественной характеристикой при хроматографическом разделении является время удерживания вещества стационарной фазой, представляющее собой постоянную характеристику при соблюдении одинаковых условий разделения. Количественное определение основано на значениях высоты и площади пика на хроматограмме, которые пропорциональны количеству вещества в пробе. В настоящее время хроматография используется в сочетании с различными типами детекторов. Для анализа содержания ПАУ в объектах окружающей среды существуют методики, предполагающие применение как ГХ-МС, так и ВЭЖХ с различными типами детекторов [13, 23].



## 5 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В 40 отобранных пробах поверхностных вод измерялись 12 веществ группы ПАУ. Основные сведения о определяемых веществах представлены в таб. 15. Хроматограммы образцов поверхностных вод представлены на рис. 17 – 18. Результаты исследований представлены в таб. 16.

Таблица 15. Основные сведения о определяемых веществах

Вещества группы ПАУ	Формула	Молярная масса, г/моль (кол-во колец)	Индекс токсичности (I)*
Нафталин	$C_{10}H_8$	128 (2)	0,001
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152 (3)	0,005
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154 (3)	0,001
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178 (3)	0,001
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178 (3)	0,01
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202 (4)	0,034
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202 (4)	0,08
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228 (4)	0,09
Бензо/а/антрацен	$C_{18}H_{12}$	228 (4)	0,05
Бензо/б/флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	0,1
Бенз/а/пирен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	1,0
Бенз/к/флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	1,0
Дибензо/а,h/антрацен	$C_{22}H_{14}$	278 (5)	1,4

Примечание. Индекс токсичности ПАУ выражен в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз(а)пирена.

Наибольшей концентрацией ПАУ характеризуется р. Смоленка, наименьшей – р. Пряжка. Наблюдается значительный разброс значений суммы ПАУ в таких реках, как Смоленка, Карповка, Охта и Фонтанка. Средние суммы ПАУ в исследуемых водотоках представлены в таб. 17 и рис. 19.

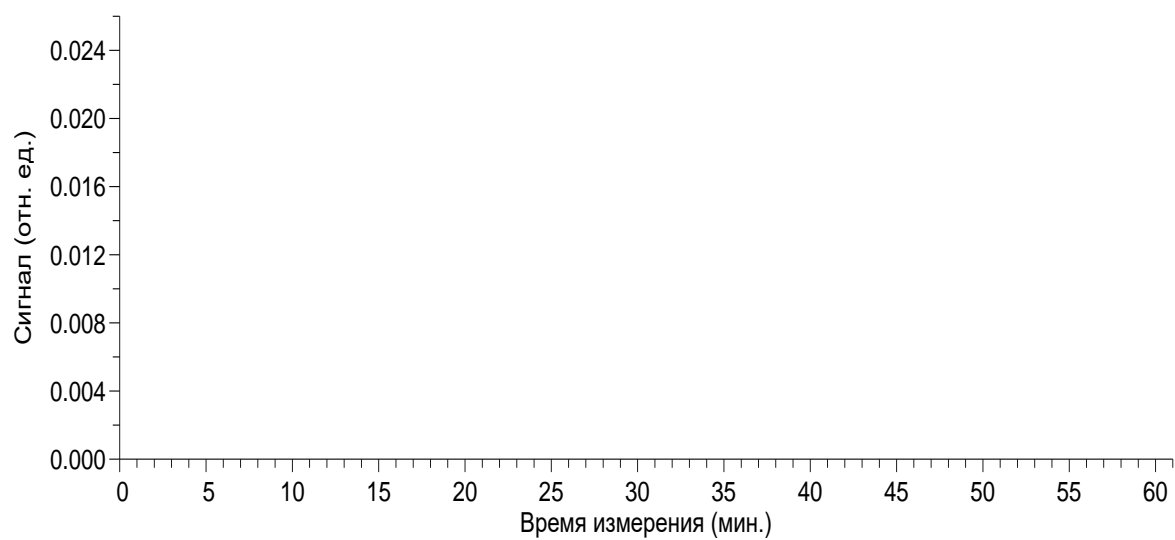


Рис. 17. Хроматограмма пробы В37 (1)

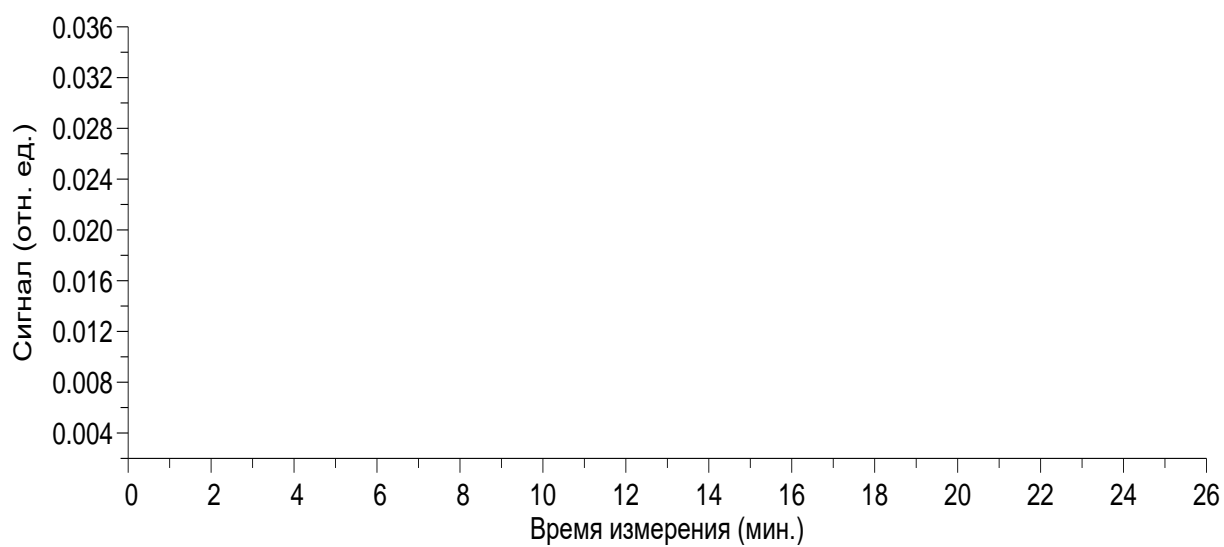


Рис. 18. Хроматограмма пробы В37 (2)

Таблица 16. Концентрации ПАУ в исследуемых водотоках, нг/л

Т.Н.	Нафталин	Аценафтен	Фенантрен	Антрацен	Флуорантен	Пирен	Хризен	Бензо(а)антра- цен	Бензо(б)флуо- рантен	Бензо(к)флуо- рантен	Бенз(а)пирен	Дибензантра- цен	Сумма
<b>Фонтанка</b>													
<b>N8</b>													
<b>N9</b>													
<b>N10</b>													
<b>N11</b>													
<b>N12</b>													
<b>Мойка</b>													
<b>N17</b>													
<b>N18</b>													
<b>N19</b>													
<b>N20</b>													
<b>Пряжка</b>													
<b>N21</b>													
<b>N22</b>													
<b>Канал Грибоедова</b>													
<b>N13</b>													
<b>N14</b>													
<b>N15</b>													
<b>N16</b>													
<b>Смоленка</b>													
<b>N1</b>													
<b>N2</b>													
<b>N3</b>													
<b>N4</b>													
<b>Ждановка</b>													
<b>N5</b>													

N6													
N7													
Карповка													
N29													
N30													
N31													
N32													
Черная Речка													
N33													
N34													
N35													
Охта													
N38													
N39													
N40													
Нева													
N36													
N37													
Екатерингофка													
N27													
N28													
Обводный канал													
N23													
N24													
N25													
N26													

Таблица 17. Содержание суммы веществ группы ПАУ в воде исследуемых водотоков, нг/л

Водный объект	Сумма ПАУ	
	Средние суммы ПАУ	Диапазон содержания
Р. Екатерингофка	3,20	1,97-4,44
Р. Ждановка	6,60	4,05-11,23
Канал Грибоедова	3,70	1,36-7,55
Р. Карповка	4,60	1,02-10,73
Р. Мойка	5,40	2,94-7,58
Обводный канал	6,36	3,23-9,48
Р. Охта	5,08	3,01-10,16
Р. Пряжка	1,54	0,83-2,24
Р. Смоленка	33,94	3,78-119,5
Р. Фонтанка	6,74	2,56-14,03
Р. Черная Речка	3,93	2,73-6,1
Р. Нева	3,29	2,72-3,86

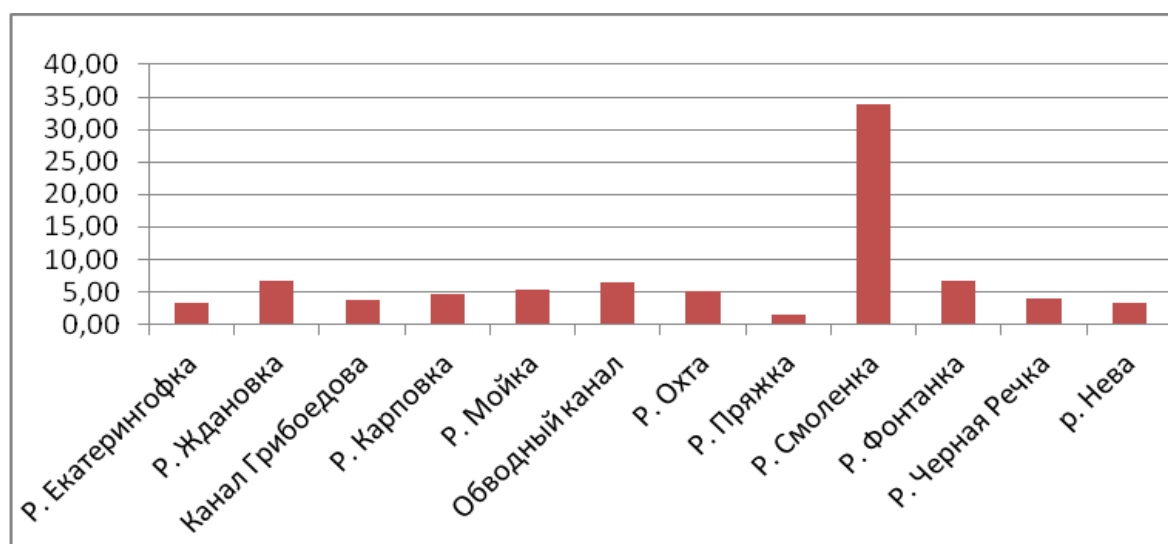


Рис. 19. Средние суммы ПАУ, нг/л

Превышающие приведенные выше концентрации ПАУ были обнаружены в малых реках водосбора Финского залива в пределах Ленинградской области (Ломоносовский, Выборгский р-ны). Сумма 16 ПАУ для рек в разные сезоны года составила осенью 0,24-0,84 мкг/л для южного побережья и 0,15-0,17 мкг/л для северного побережья, в весеннее время - 0,33-1,28 мкг/л для южного и 0,49-0,58 мкг/л для северного побережья. Доминирующими в смеси ПАУ в холодное время года были соединения, имеющие преимущественно антропогенное происхождение, в то время как в летние месяцы преобладали полиарены природного происхождения [27, 32].

Представляет интерес сравнение суммарных концентраций ПАУ с данными, полученными для других регионов. Так в Азовском море содержание суммы ПАУ в водах Керченского пролива не превышало 70 нг/л, в остальной части, по разным

оценкам, от 6 до 12 нг/л [4, 11, 13]; в заливе Петра Великого концентрации суммы полиаренов находились в пределах 3,7-15,6 нг/л [13, 27]. В водах р. Сена по мере удаления от Парижа содержание суммы ПАУ изменялось от 126 до 63 нг/л, причем до 70% составляли легкие ПАУ [13, 28].

В составе смеси ПАУ в Санкт-Петербурге почти повсеместно доминирует фенантрен (рис. 20), достигая в некоторых водотоках более 50% от концентрации всех соединений, что возможно обусловлено его высокой, по сравнению с другими соединениями, растворимостью в воде и содержанием в выбросах большинства производств и автотранспорта. В р. Смоленка в пробе N3 (отбор около метро Приморская) доминирует антрацен. В целом в воде преобладают более легкие 2-4-циклические полиарены, обладающие лучшей растворимостью.

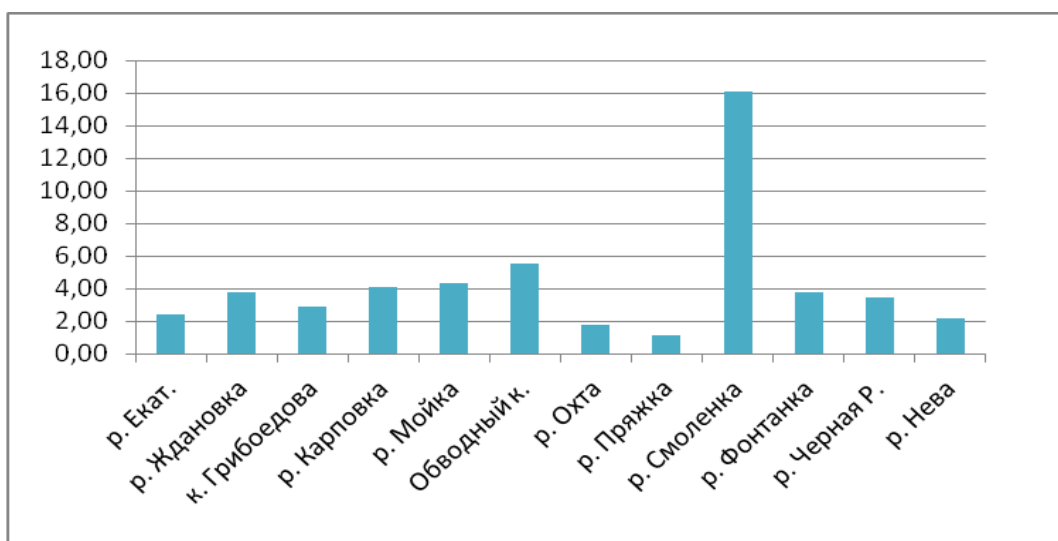


Рис. 20. Средние концентрации фенантрена, нг/л

Концентрации бенз(а)пирена не превышали ПДК в пробах N11 и N12 в р. Фонтанка; N18 и N20 в р. Мойка; N1, N2 и N3 в р. Смоленка; N7 в р. Ждановка; N40 в р. Охта; N37 в р. Нева и N26 в Обводном канале. В остальных пробах содержание бенз(а)пирена было ниже предела чувствительности.

### 5.1 Закономерности распределения и основные источники ПАУ в воде

В р. Фонтанка осуществлялся отбор 5 проб. В пробе N9, отобранной около Невского проспекта, обнаружено высокое, по сравнению с другими пробами в р. Фонтанка, содержание ПАУ. Преобладающими в составе являются следующие соединения: аценафтен/аценафтилен (6,2 нг/л), фенантрен (4,6 нг/л), нафталин (2,86 нг/л). Предприятий вблизи точки отбора пробы нет, и такое соотношение полиаренов может быть вызвано воздействием автотранспорта и водного транспорта. Невский

проспект является центральной улицей города и пропускает ежедневно большое количество автотранспорта. Также вблизи Невского проспекта располагается наибольшее количество водных судов, предназначенных для туристических экскурсий. В остальных пробах р. Фонтанка содержание суммы ПАУ было меньше более чем в 2 раза. Распределение концентраций ПАУ в р. Фонтанка представлено на рис. 21.

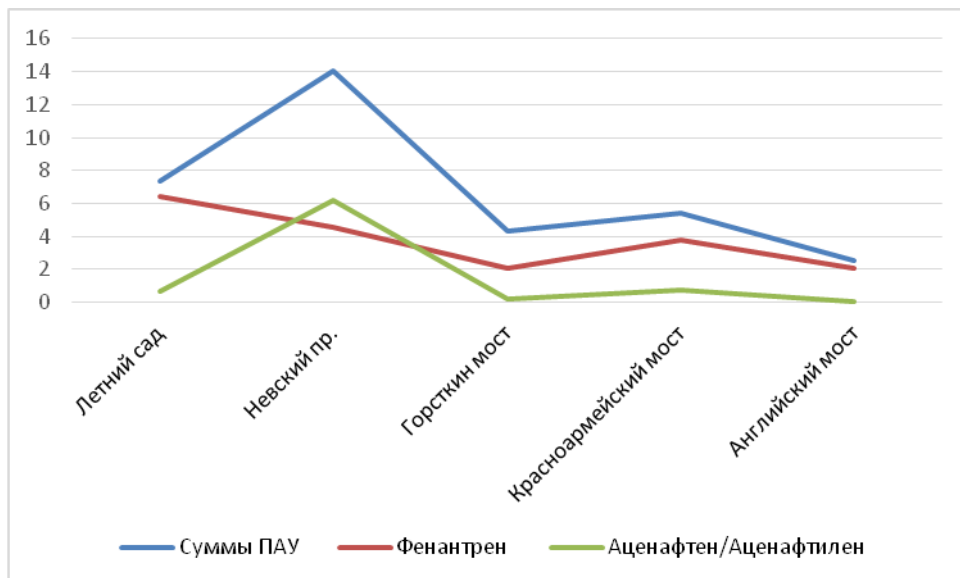


Рис. 21. Распределение концентраций ПАУ в р. Фонтанка, нг/л

В канале Грибоедова было изучено 4 пробы. Наибольшее содержание ПАУ характерно для пробы N13, отобранной вблизи Невского проспекта (между Невским проспектом и храмом «Спас на крови»). Преобладающими веществами группы ПАУ в составе являются: фенантрен (5,1 нг/л), нафталин (1,8 нг/л). Также как и в пробе N9 (река Фонтанка), такое содержание ПАУ может быть вызвано воздействием автотранспорта и водного транспорта. В остальных пробах канала Грибоедова содержание суммы ПАУ было меньше более чем в 2 раза. Распределение концентраций ПАУ в канале Грибоедова представлено на рис. 22.

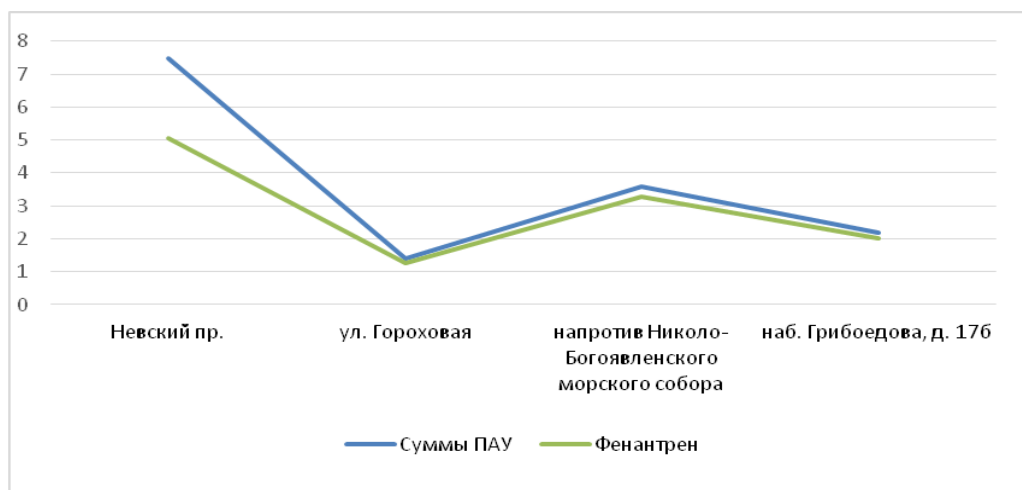


Рис. 22. Распределение концентраций ПАУ в канале Грибоедова, нг/л

В р. Мойка осуществлялся отбор 4 проб воды. Наибольшее содержание ПАУ характерно для проб N18 (вблизи Невского проспекта) и N19 (вблизи Исаакиевской площади). В обоих пробах доминирующим веществом группы ПАУ является фенантрен (5,9 и 5,5 нг/л соответственно). Это также, предположительно, может говорить о воздействии автотранспорта и водного транспорта, т.к. это район наибольшего скопления туристических лодок, автобусов и личного транспорта жителей города. В остальных пробах р. Мойка содержание ПАУ ниже, но преобладающим веществом также является фенантрен (рис. 23).

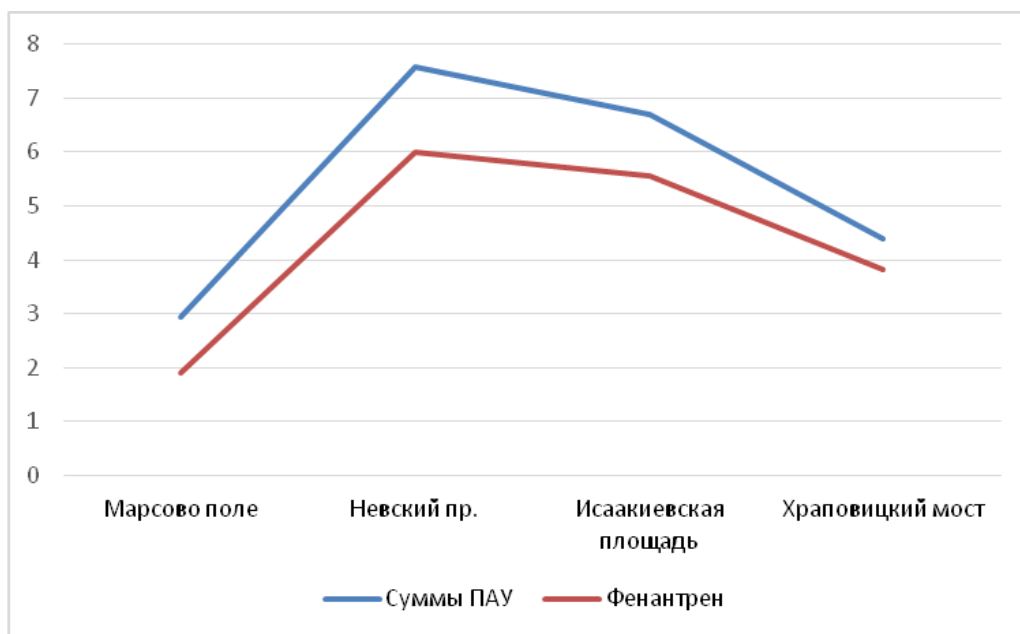


Рис. 23. Распределение концентраций ПАУ в р. Мойка, нг/л

В р. Пряжка было отобрано 2 пробы воды. В обоих пробах содержание ПАУ невелико, относительно других водных объектов. Преобладающим веществом является фенантрен (0,3 нг/л в пробе N21 и 1,8 нг/л в пробе N22).

В р. Смоленка было взято 4 проб. Наибольшее содержание ПАУ обнаружено в пробе В3, отобранной вблизи метро «Приморская». Преобладающими веществами группы ПАУ являются: антрацен (64,6 нг/л) и фенантрен (54,2 нг/л). Рост концентраций полиаренов вблизи ст. метро «Приморская» может быть обусловлен интенсификацией дорожного движения на Наличном мосту и вдоль набережной реки Смоленки. Минимальные содержания ПАУ (3,78 нг/л) были обнаружены на острове Декабристов, около 4-го Смоленского моста, где отсутствуют предприятия и движение автотранспорта. Распределение концентраций ПАУ в р. Смоленка представлено на рис. 24.



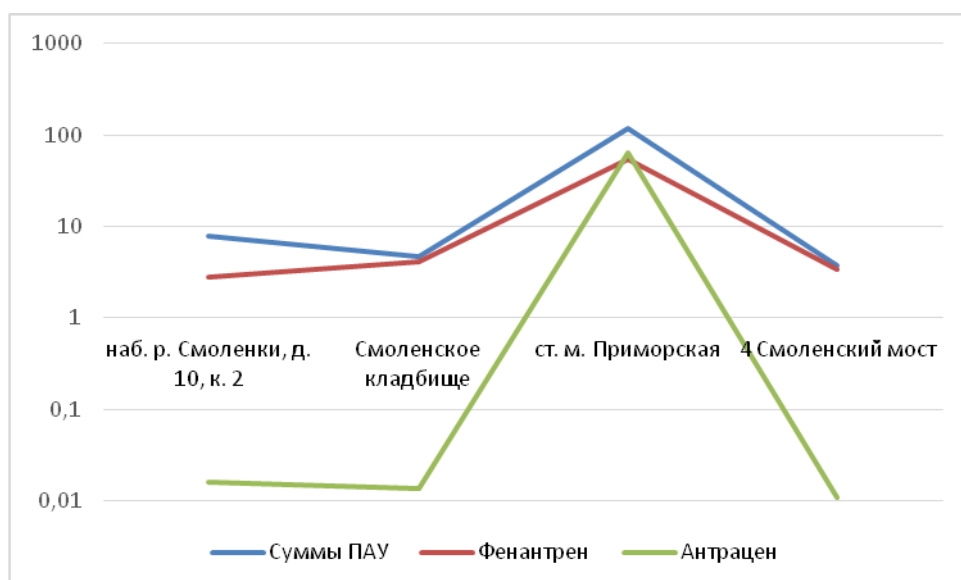


Рис. 24. Распределение концентраций ПАУ в р. Смоленки, нг/л

3 пробы воды получено в р. Ждановка. Концентрация суммы ПАУ увеличивается в середине течения реки (11,2 нг/л в пробе №6, отобранной около Петровского парка). Это может быть вызвано воздействием автотранспорта (т.к. Ждановская ул. и Ждановская наб. являются улицами с интенсивным движением), а также промышленными предприятиями, располагающимися в этом районе. Распределение концентраций ПАУ в р. Ждановка представлено на рис. 25.

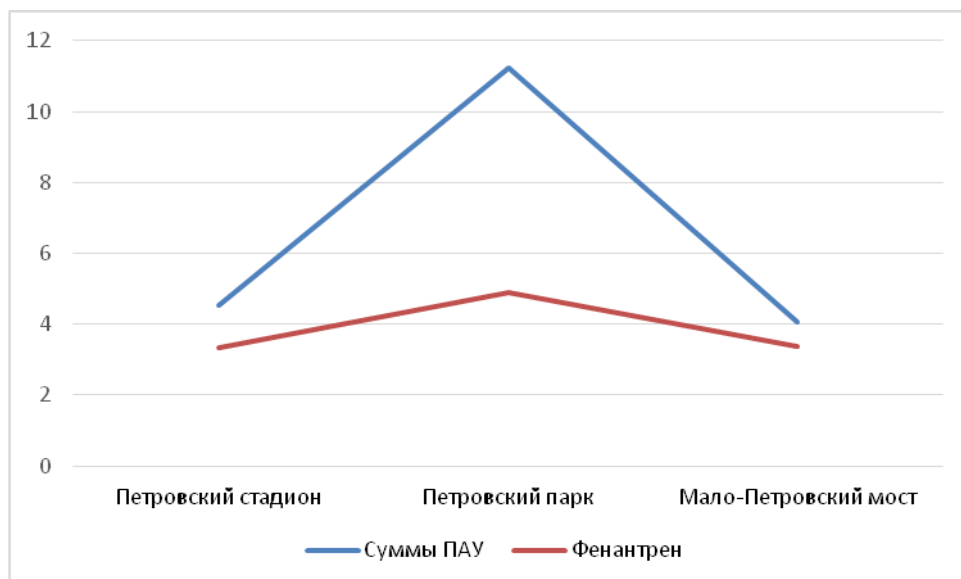


Рис. 25. Распределение концентраций ПАУ в р. Ждановка, нг/л

В р. Карповка изучено 4 пробы воды. Максимальные концентрации ПАУ обнаружены в пробе N30, отобранной около Барочного моста (10,7 нг/л). Доминирующим веществом является фенантрен (9,9 нг/л), что может быть вызвано загруженностью Барочной ул. автотранспортом, а также воздействием промышленных предприятий, располагающихся в этом районе. Наименьшие концентрации ПАУ

обнаружены в пробе N32, отобранной в районе Ботанического сада. Сумма веществ группы ПАУ в этой точке составила 1,02 нг/л (рис. 26). Снижение концентраций ПАУ в этом районе обусловлено низкой транспортной нагрузкой и отсутствием крупных промышленных предприятий.

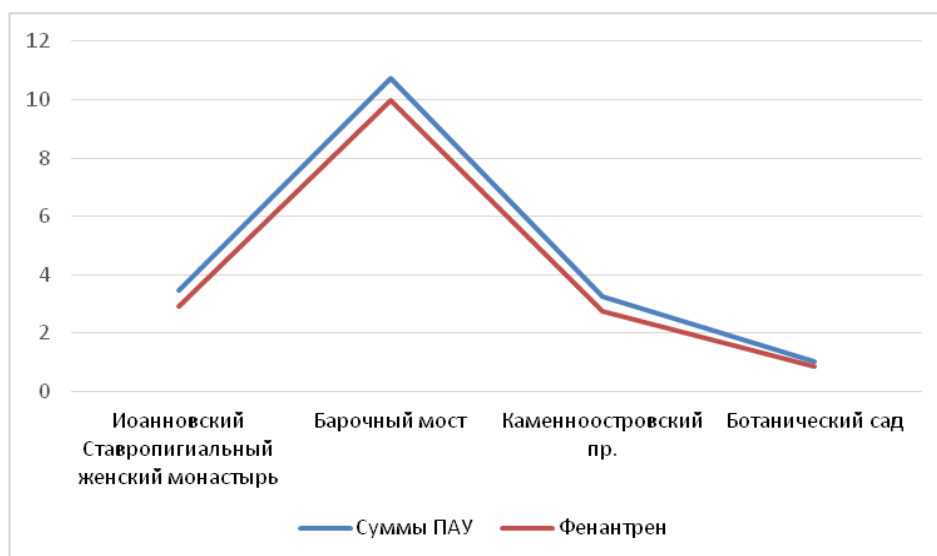


Рис. 26. Распределение концентраций ПАУ в р. Карповка, нг/л

В водах Черной Речки исследовано 3 пробы. Наибольшие концентрации ПАУ характерны для пробы N35 (6,1 нг/л), отобранной за Строгановским мостом, вблизи устья р. Черная Речка. Во всех пробах воды доминирующим веществом группы ПАУ является фенантрен (от 2,2 до 5,4 нг/л). Распределение концентраций ПАУ в р. Черная Речка представлено на рис. 27.

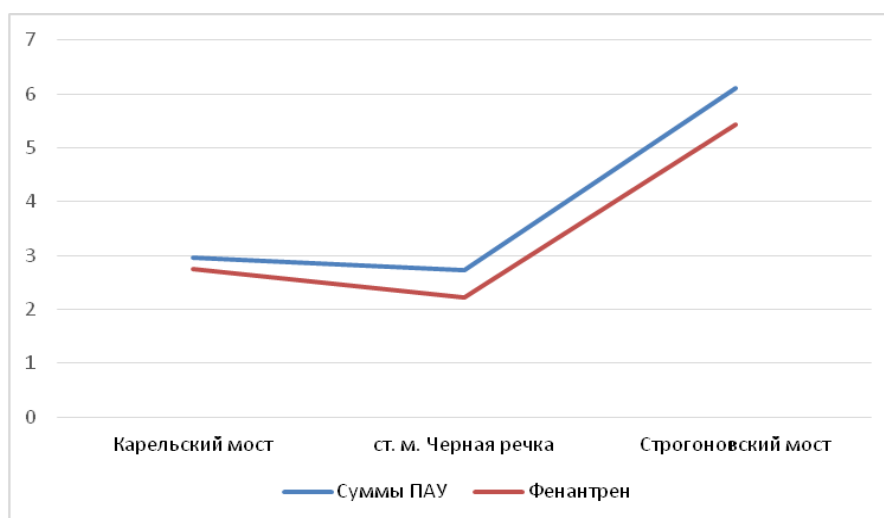


Рис. 27. Распределение концентраций ПАУ в р. Черная Речка, нг/л

В р. Охта осуществлялся отбор 3 проб воды. Максимальные концентрации веществ группы ПАУ были обнаружены вблизи Индустриального проспекта (10,2 нг/л), в пробе N38 (рис. 28). Доминирующим полиареном является аценафтен/аценафтилен (8,1 нг/л).

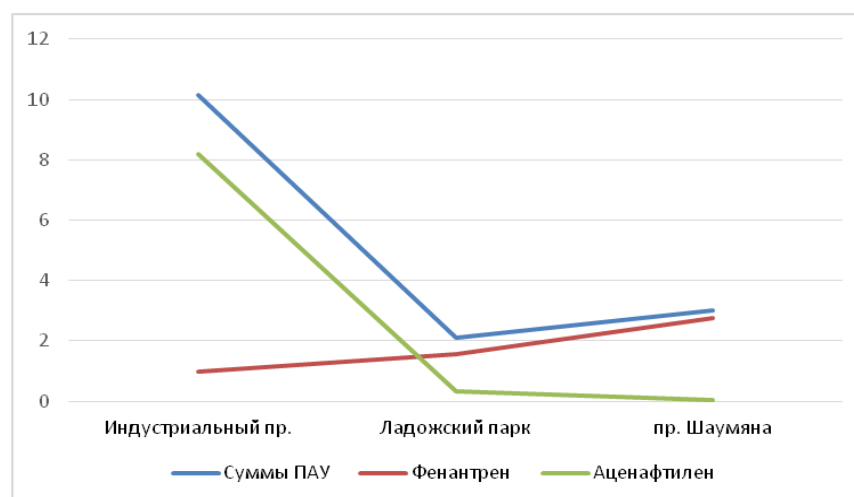


Рис. 28. Распределение концентраций ПАУ в р. Охта, нг/л

В Обводном канале было отобрано 4 пробы воды. Наибольшие концентрации ПАУ обнаружены в пробе N23, отобранной напротив наб. Обводного канала, д. 11 (9,5 нг/л). Во всех пробах взятых в Обводном канале, доминирующим веществом является фенантрен, его содержание изменяется от 2,3 до 8,4 нг/л (рис. 29). В пробе N26 (отбор вблизи моста Степана Разина) был обнаружен бенз(а)пирен (0,006 нг/л), но его концентрация не превышает ПДК.

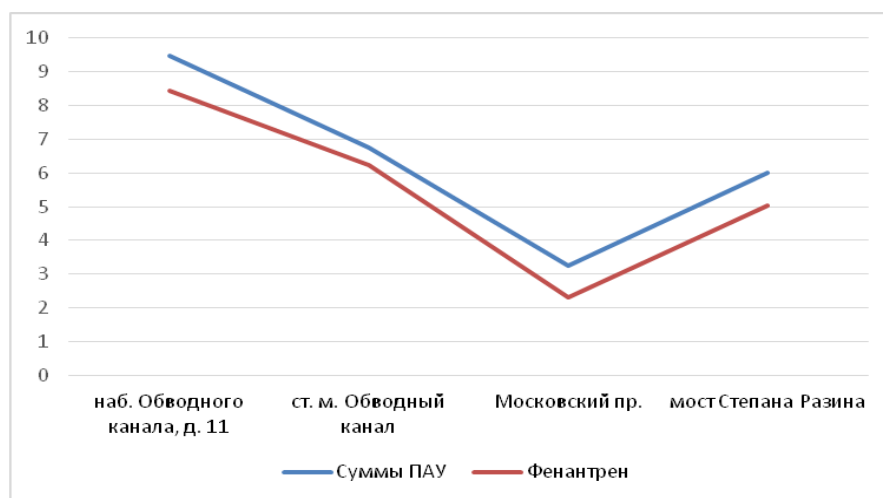


Рис. 29. Распределение концентраций ПАУ в Обводном канале, нг/л

В водах р. Екатерингофка было отобрано 2 пробы. Наибольшие концентрации обнаружены в пробе N27, отобранной вблизи парка «Екатерингоф» (4,4 нг/л). Доминирующими веществами являются: нафталин (1,38 нг/л) и фенантрен (2,8 нг/л).

Также осуществлялся отбор 2 проб воды в р. Нева, в районе метро «Рыбацкое». Эти пробы служат условно фоновыми. Концентрации в р. Нева, относительно других водотоков, невелики. Наибольшее содержание ПАУ обнаружено в пробе N36 (3,8 нг/л), отобранной вблизи пр. Рыбацкий, д. 18, к. 2. Доминирующими веществами являются

фенантрен (1,9 нг/л) и нафталин (1,5 нг/л). В пробе N37 сумма ПАУ составила 2,7 нг/л, доминирующим веществом является фенантрен (2,4 нг/л).

Анализ пространственного распределения концентраций ПАУ показал, что распределение полиаренов не имеет жесткой привязки к стационарным источникам загрязнения (предприятиям). Чаще всего значительные концентрации обнаруживаются в акваториях, расположенных на достаточном удалении от предприятий. Это может говорить о воздействии автомобильного и водного транспорта.

Для выявления возможных источников поступления ПАУ в исследованные водотоки, а также для выделения антропогенной составляющей были вычислены коэффициенты рекомендованных соотношений техногенных и природных изомеров ПАУ в воде (таб. 18). К первой группе относят кинетические изомеры, имеющие линейную последовательность колец и поэтому наименее устойчивых в окружающей среде. Во вторую входят термодинамические изомеры с ангулярной более устойчивой структурой.

Расчет соотношений изомеров ПАУ в воде не показал большую контрастность возможных источников их поступления в водотоки. Основываясь на полученных данных можно предположить, что в р. Смоленка ПАУ имеют происхождение смешанного характера, то есть могут быть как от пирогенных источников, так и в связи с загрязнением нефтепродуктами. Для остальных водотоков можно выделить существенную возможную составляющую нефтяного загрязнения. С другой стороны, поскольку содержание полиаренов в воде в значительной степени зависит от свойств соединений, результаты расчета коэффициентов могут быть искаженными за счет высокой растворимости в воде более легких полиаренов и преимущественной адсорбции на частицах более тяжелых ПАУ. В связи с этим были также рассчитаны соотношения суммы кинетических и термодинамических изомеров ПАУ (таб. 18, рис. 30). При высокотемпературных процессах горения и/или антропогенном поступлении полиаренов в окружающую среду наблюдается увеличение указанного соотношения за счет роста кинетических изомеров.

Результаты расчета соотношений изомеров показали более высокое содержание кинетических изомеров (ангулярная структура) в р. Смоленка. Для этого водотока наблюдался также и значительный разброс соотношений изомеров. Для остальных водотоков получены наименьшие соотношения.

Доля кинетических изомеров от общего содержания ПАУ составляет 27,5%, что свидетельствует о преобладании в воде полиаренов природного происхождения.

Таблица 18. Соотношение изомеров ПАУ в воде исследуемых водотоков

	Соотношения изомеров ПАУ			
	An/An+Ph	Fl/Fl+Py	BaA/BaA+Cr	кинетич./термодинамич.
Фонтанка	0,003-0,04	0,2-0,9	0,2-0,6	0,01-0,06
Мойка	0,002-0,005	0,4-0,8	0,3-0,7	0,01-0,05
Пряжка	0,01-0,08	0,5	0,1-0,4	0,03-0,1
Канал Грибоедова	0,003-0,006	0,5-1	0,13	0,01
Смоленка	0,003-0,5	0,4-0,7	0,03-0,3	0,02-1,8
Ждановка	0,006-0,04	0,2-0,8	0,2-0,3	0,01-0,05
Карповка	0,004-0,01	0,5-1	0,059	0,01-0,1
Черная Речка	0,003-0,005	0,5-0,9	0,1	0,01-0,02
Охта	0,004-0,01	0,57	0,25	0,02-0,04
Нева	0,005	0,57	0,4-0,5	0,01-0,03
Екатерингофка	0,003-0,01	0,4-1	0,06-0,5	0,02
Обводный канал	0,003-0,008	0,5-0,6	0,06-0,4	0,01-0,05

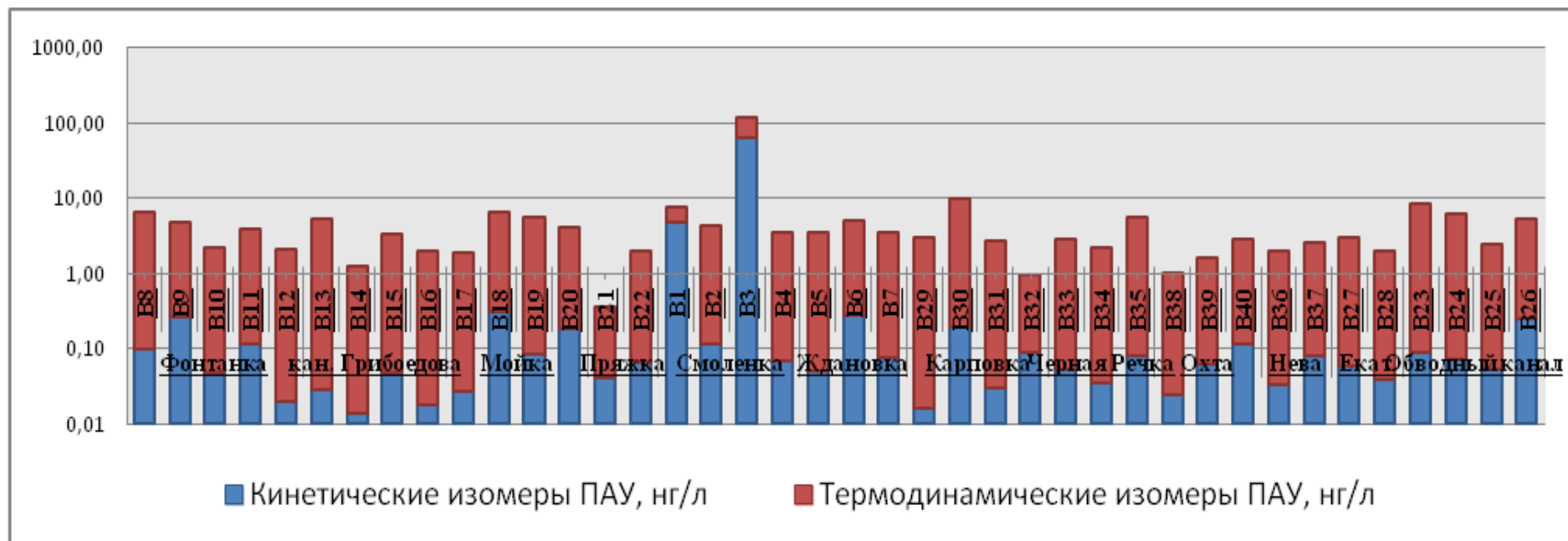


Рис. 30. Соотношение кинетических и термодинамических ПАУ в воде исследуемых водотоков

Для общей оценки загрязнения водотоков полициклическими ароматическими углеводородами был выполнен расчет коэффициента опасности ( $K_{\text{пau}}$ ) для воды изученных водотоков. Он был рассчитан по индексу токсичности ( $I_i$ ), определенному различными авторами для изучаемых веществ (табл. 5.1), и их содержанию в воде:

$$K_{\text{пau}} = \sum_{i=1}^n (I_i \cdot C_i)$$

где  $C_i$  – содержание индивидуального вещества, нг/л.

Применение коэффициента опасности позволяет выполнить свертку данных по содержанию всех изучаемых полиаренов в одно значение и дает возможность проведения сравнительного анализа по степени загрязненности воды водотоков.

Величина коэффициента опасности меняется в пределах от 0,03 до 0,1, за исключением р. Смоленка, где это значение достигает 7,7. Такие значения свидетельствуют о низкой степени опасности вод и не превышении нормативных значений (ПДК 3,4-бенз(а)пирена – 1 нг/л).

Результаты расчета коэффициента опасности для поверхностных вод показали, что наиболее высоким уровнем экологической опасности характеризуется р. Смоленка (рис. 31). Для остальных исследуемых водотоков значения  $K_{\text{пau}}$  можно характеризовать как минимальные.

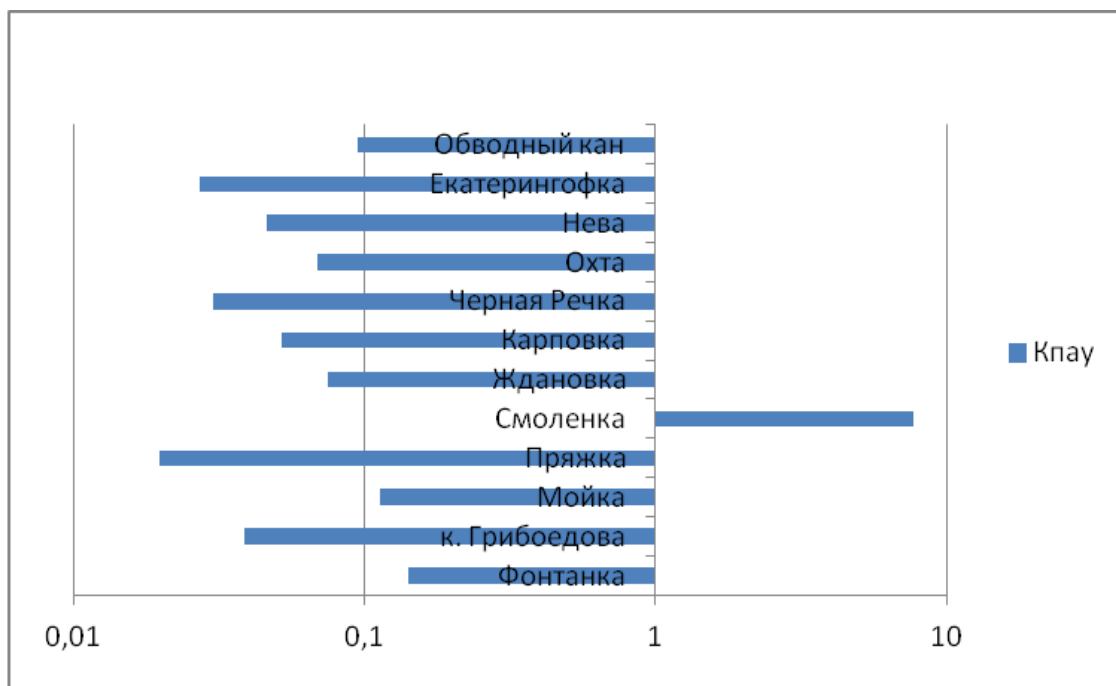


Рис. 31. Значения коэффициентов опасности для воды рек исследуемых водотоков

## ВЫВОДЫ

1. В воде рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга преобладают легкие вещества группы ПАУ. Тяжелые обнаруживаются эпизодически, в небольших концентрациях.

2. В составе смеси ПАУ в Санкт-Петербурге почти повсеместно доминирует фенантрен, достигая в некоторых водотоках более 50% от концентрации всех соединений. В некоторых водотоках встречаются значительные концентрации аценафтена/аценафтилена, антрацена и нафталина.

3. Доля кинетических изомеров от общего содержания ПАУ составляет 27,5%, что свидетельствует о преобладании в воде полиаренов природного происхождения.

4. Величина коэффициента опасности меняется в пределах от 0,03 до 0,1, за исключением р. Смоленка, где это значение достигает 7,7. Такие значения свидетельствуют о низкой степени опасности вод и не превышении нормативных значений.

5. Наибольшей концентрацией ПАУ характеризуется р. Смоленка, наименьшей – р. Пряжка. Наблюдается значительный разброс значений суммы ПАУ в таких реках, как Смоленка, Карповка, Охта и Фонтанка.

6. Во всех пробах отобранных вблизи Невского проспекта наблюдается повышенные концентрации суммы ПАУ.

7. Предполагаемыми преимущественными источниками загрязнения водотоков Санкт-Петербурга веществами группы ПАУ являются автотранспорт и водный транспорт.

8. Результаты снижения загрязнения воды ПАУ представляет следующую последовательность: Смоленка >> Фонтанка > Ждановка > Обводный канал > Мойка > Охта > Карповка > Черная Речка > канал Грибоедова > Нева > Екатерингофка > Пряжка.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Атлас особо охраняемых природных территорий Санкт-Петербурга / Отв. ред. В. Н. Храмцов, Т. В. Ковалева, Н. Ю. Нацваладзе. – СПб., 2013, 176 с.
2. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Справ.изд. Бандман А.Л., Войтенко Г.А., Волкова Н.М. и др.; под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1990. - 732 с.
3. Габов Д. Н., Безносиков В. А., Кондратенко Б. М., Яковлева Е. В. Полициклические ароматические углеводороды в почвах техногенных ландшафтов // Геохимия, 2010, № 6, 606-617 с.
4. Дейниченко Н.В. Роль полициклических ароматических углеводородов в экологии водных объектов Азовского бассейна: автореф. дис. к.х.н.: 03.00.16 / Куб. гос. аграр. ун-т. - Краснодар, 2000. - 21 с.
5. Другов Ю. С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик практическое руководство - 2-е изд., доп. и перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 893 с.
6. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и Республика Карелия). / Ред.: Т.И. Каретникова, – СПб, 2017 г.
7. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и Республика Карелия). / Ред.: Т.И. Каретникова, – СПб, 2016 г.
8. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и Республика Карелия). / Ред.: Т.И. Каретникова, – СПб, 2015 г.
9. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и Республика Карелия). / Ред.: Т.И. Каретникова, – СПб, 2014 г.

10. Ежегодник качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям на территории деятельности ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (Санкт-Петербург, Ленинградская, Новгородская, Псковская области и Республика Карелия). / Ред.: Т.И. Каретникова, – СПб, 2013 г.
11. Ильин Г.В. Накопление и распространение нефтяных углеводородов и ПАУ в Азовском море // Вестник Южного научного центра РАН Том 7, № 2, 2011, стр. 49–53
12. Канцерогенные вещества: справочник: материалы Междунар. агентства по изучению рака / Международное агентство по изучению рака; пер. с англ. А.Ф. Карамышева; под ред. В.С. Турусова. М.: Медицина, 1987. – 332 с.
13. Митрофанова Е.С. Геоэкологическая оценка загрязнения рек и каналов Санкт-Петербурга полициклическими ароматическими углеводородами: дис., к.г.н.:25.00.36 / СПбГУ – СПб, 2016. – 135с.
14. Нежиховский Р.А. Вопросы гидрологии реки Невы и Невской губы / Гос. гидрол. ин-т. - Л.: Гидрометеиздат, 1988, - 224 с.
15. Нежиховский Р.А. Река Нева и Невская губа. - Л.: Гидрометеиздат, 1981, - 109 с.
16. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Санни С., Коммедал Р., Опекунова М.Г., Баги А. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга / Вестник Санкт-Петербургского университета. СПб, 2015, 98-109 с.
17. Охрана окружающей среды. природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2013 году / под ред. И.А. Серебрицкого – СПб.. 2014. – 436 с.
18. Охрана окружающей среды. природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2012 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб, 2013, – 461 с.
19. Охрана окружающей среды. природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2011 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб, 2012, – 431 с.
20. Охрана окружающей среды. природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2010 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб, 2011, – 432 с.
21. Охрана окружающей среды. природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2009 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб, 2010, – 440 с.

22. Петрова В.Н., Хорошко Л.О., Жаковская З.А., Викторovsky И.В. Содержание и состав полиароматических углеводородов в малых реках водосбора восточной части Финского залива // Водные ресурсы, 2009, том 36, № 4, с. 452–458
23. ПНД Ф 14.1:2:4.186-02 Методика измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых (в том числе расфасованных в емкости) и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром».
24. Ровинский, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988, 224 с.
25. Смола В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения. Ч. 1. / М.: Полиграф сервис, 2013, 384 с.
26. Худoley В.В. Канцерогены: характеристики, закономерности, механизмы действия. СПб: НИИ СПбГУБ, 1999. – 419 с.
27. Чижова Т.Л., Кудряшова Ю.В., Прокуда Н.А., Тищенко П.Я. Распределение полициклических ароматических углеводородов в воде, взвеси и донных отложениях эстуариев рек залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2013. № 6, с. 149-155
28. Bourgeault A., Gurlay-Francé C. Monitoring PAH contamination in water: Comparison of biological and physico-chemical tools // Science of the Total Environment, 454–455, 2013. pp. 328–336
29. Cavalcante R.M., Sousa F.W., Nascimento R.F., Silveira E.R., Viana R.B. Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil // Science of the Total Environment, 414, 2012. pp. 287–292
30. Harvey Ronald .G Polycyclic aromatic hydrocarbons / Harvey Ronald G - New York etc.: Wiley-VCH, cop. 1997. - XIII, - 667 p.
31. Meland S., Borgstrøm R., Heier L.S., Rosseland B.O. Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream // Science of the Total Environment 408, 2010. pp. 4107-4117
32. Motelay-Massei A., Garban B., Tiphagne-larcher K., Chevreuil M., Ollivon D. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet // Water Res. 40, 2006. pp. 1995-2006